

545

THÈSE

présentée a la

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

RICARDO LOPEZ-DELGADO

Sujet de la Thèse

**ETUDE DES SPECTRES ELECTRONIQUES DU BENZENE
EN SOLUTION SOLIDE**

Deuxième partie : LE SOLUTE

Soutenue le 25.11.69 devant la Commission d'Examen

MM. M. MAGAT

Président

**P.G. de GENNES
S. LEACH
R. LEFEBVRE
G. MAYER
A. ROUSSET**

Examineurs

THÈSE

présentée a la

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

RICARDO LOPEZ-DELGADO

Sujet de la Thèse

**ETUDE DES SPECTRES ELECTRONIQUES DU BENZENE
EN SOLUTION SOLIDE**

Deuxième partie : LE SOLUTE

Soutenue le 25.11.69 devant la Commission d'Examen

MM. M.MAGAT

Président

P.G.de GENNES

S.LEACH

R.LEFEBVRE

G.MAYER

A.ROUSSET

Examineurs

THÈSE

présentée à la

FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

RICARDO LOPEZ-BELGADO

Sujet de la Thèse

ETUDE DES SPECTRES ROTATIONNELS DU BENZÈNE
EN SOLUTION SOLIDE

Deuxième partie : LE SOLUTE

Soutenue le 25.11.69 devant la Commission d'Examen

MM. M. MAGAT Président

Examinateurs
A. ROUSSET
G. MAYER
R. LEEFEBVRE
S. LEACH
P. G. de GENNES

S E C O N D E P A R T I E

LE SOLUTE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES MOLECULAIRES DU BENZENE

*Recordad lo que tantas veces os
he dicho: "De cada diez novedades
que se intentan, más o menos fla-
mantes, nueve suelen ser tonterías;
la décima y última, que no es ton-
tería, resulta, a última hora, de
muy escasa novedad".*

*Antonio MACHADO
in "Juan de Mairena"*

S O M M A I R E

C H A P I T R E I.....	1
<u>LE MODELE MOLECULAIRE ET LES MODES NORMAUX DE VIBRATION.....</u>	<u>1</u>
1. LE MODELE MOLECULAIRE.....	1
1.1. LES ELEMENTS DE SYMETRIE.....	1
1.2. LES VIBRATIONS.....	4
1.3. CORRELATION ENTRE CLASSES ET DIFFERENTS GROUPES.....	5
1.4. LE NOMBRE DE VIBRATION ET LEUR DISTRIBUTION PAR CLASSE DE SYMETRIE.....	6
1.5. LES RELATIONS ENTRE LES FREQUENCES DES DIFFERENTES ESPECES ISOTOPIQUES.....	6
1.6. LA NUMEROTATION DES VIBRATIONS.....	8
2. LE PROBLEME DE L'ATTRIBUTION EN FREQUENCE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION.....	8
2.1. LE PROBLEME DES FREQUENCES DES VIBRATIONS DE LA CLASSE B_{2u}	9
2.1.1. Les travaux expérimentaux.....	9
2.1.2. Les travaux théoriques.....	11
2.2. LE PROBLEME DES FREQUENCES DES VIBRATIONS DES DERIVES ISOTOPIQUES.....	12
BIBLIOGRAPHIE.....	13
 C H A P I T R E II.....	 15
<u>LA STRUCTURE ET LES ETATS ELECTRONIQUES DU BENZENE.....</u>	<u>15</u>
1. INTRODUCTION.....	15
1.1. L'ETAT FONDAMENTAL.....	15
1.2. LES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES DE LA 1 ^{ère} CONFIGURATION.....	15
1.3. LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES.....	16
2. LES TRANSITIONS INTERDITES.....	17
2.1. LES TRANSITIONS INTERDITES PAR SYMETRIE ET LA LEVEE DE L'INTERDICTION PAR LA PERTURBATION VIBRATIONNELLE.....	17

2.2. LES TRANSITIONS INTERDITES PAR CHANGEMENT DE MULTIPLICITE ET LE COUPLAGE SPIN-ORBITE.....	21
3. LA TRANSITION VERS $2600 \text{ \AA}$	23
4. LA TRANSITION VERS $3400 \text{ \AA}$	25
BIBLIOGRAPHIE.....	28

C H A P I T R E III.....	30
<u>ANALYSE DES SPECTRES DE LUMINESCENCE : NOTES ET COMMENTAIRES.....</u>	30

1. INTRODUCTION.....	30
I. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU C_6H_6	34
Notes sur l'analyse de la fluorescence du C_6H_6	43
II. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU C_6H_6	45
Notes sur l'analyse de la phosphorescence du C_6H_6	53
III. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU C_6D_6	56
Notes sur l'analyse de la fluorescence du C_6D_6	63
IV. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU C_6D_6	65
Notes sur l'analyse de la phosphorescence du C_6D_6	73
2. COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES I à IV.....	75
2.1. SYMETRIE DES MODES ET COMBINAISONS ACTIFS EN FLUORESCENCE.....	75
2.2. SYMETRIE DES MODES ET COMBINAISONS ACTIFS EN PHOSPHORESCENCE...75	75
2.3. L'EFFET DE MATRICE ET LA SYMETRIE EFFECTIVE DES FONCTIONS D'ONDE ELECTRONIQUES.....	76
2.4. CRITIQUE DES HYPOTHESES DE SPANGLER.....	76
2.5. LA STRUCTURE GENERALE DES SPECTRES ET LA QUESTION DES HARMONIQUES DES VIBRATIONS e_{2g}	78
2.5.1. La structure en fluorescence.....	78
2.5.2. Comparaison avec les calculs vibroniques d'Albrecht...79	79
2.5.3. La structure en phosphorescence.....	80
2.5.4. La question des harmoniques des vibrations e_{2g} et critique des calculs et interprétations de Nieman.....	80
2.6. L'ACTIVITE DES MODES ET COMBINAISONS A SYMETRIE b_{2g} ET CRITIQUE DE L'INTERPRETATION D'ALBRECHT SUR LA POLARISATION DE LA PHOSPHORESCENCE EN MILIEU RIGIDE.....	82

-III-

2.7. LES INTERACTIONS ENTRE NIVEAUX VIBRATIONNELS ET LES FREQUENCES DE VIBRATION.....	83
2.7.1. Les résonances de type Fermi.....	83
2.7.2. Les fréquences de vibration du C_6H_6 et C_6D_6	85
V. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU C_6H_5D	88
Notes sur l'analyse de la fluorescence du C_6H_5D	96
VI. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU C_6H_5D	98
Notes sur l'analyse de la phosphorescence du C_6H_5D	105
3. COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES V ET VI.....	107
3.1. LES REGLES DE SELECTION.....	107
3.1.1. En fluorescence.....	107
3.1.2. En phosphorescence.....	107
3.2. LA STRUCTURE DES SPECTRES.....	108
3.2.1. La structure de la fluorescence.....	108
3.2.2. La structure de la phosphorescence.....	109
3.3. LES FREQUENCES DES MODES NORMAUX DE VIBRATION.....	110
VII. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU 1,2- $C_6H_4D_2$	115
Notes sur l'analyse de la fluorescence du 1,2- $C_6H_4D_2$	121
VIII. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU 1,2- $C_6H_4D_2$	123
Notes sur l'analyse de la phosphorescence du 1,2- $C_6H_4D_2$	129
4. COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES VII et VIII.....	131
4.1. LA STRUCTURE DES SPECTRES.....	131
4.1.1. Les règles de sélection.....	131
4.1.2. Le problème du caractère des modes de vibration.....	131
4.2. LES FREQUENCES DES MODES NORMAUX DE VIBRATION.....	132
IX. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU 1,4- $C_6H_4D_2$	136
Notes sur l'analyse de la fluorescence du 1,4- $C_6H_4D_2$	142
X. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU 1,4- $C_6H_4D_2$	143
Notes sur l'analyse de la phosphorescence du 1,4- $C_6H_4D_2$	149
5. COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES IX ET X.....	150
5.1. LES REGLES DE SELECTION.....	150
5.1.1. En fluorescence.....	150
5.1.2. En phosphorescence.....	150
5.2. LA STRUCTURE DES SPECTRES ET LES FREQUENCES DE VIBRATION.....	150

XI.	ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU $1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	154
	Notes sur l'analyse de la fluorescence du $1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	160
XII.	ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU $1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	161
	Notes sur l'analyse de la phosphorescence du $1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	167
6.	COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES XI ET XII.....	169
6.1.	LA STRUCTURE.....	169
6.2.	LA FREQUENCE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION.....	170
XIII.	ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	174
	Notes sur l'analyse de la fluorescence du $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	178
XIV.	ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	180
	Notes sur l'analyse de la phosphorescence du $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$	187
7.	COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES XIII ET XIV.....	190
7.1.	LA STRUCTURE DES SPECTRES.....	190
7.2.	LES FREQUENCES DE VIBRATION DES MODES NORMAUX.....	191
XV.	ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU $1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	194
	Notes sur l'analyse de la fluorescence du $1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	201
XVI.	ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU $1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	202
	Notes sur l'analyse de la phosphorescence du $1,2,3,4\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	207
8.	COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES XV ET XVI.....	209
XVII.	ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU $1,3,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	213
	Notes sur l'analyse de la fluorescence du $1,3,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	217
XVIII.	ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU $1,3,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	218
	Notes sur l'analyse de la phosphorescence du $1,3,4,5\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	223
9.	COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES XVII ET XVIII.....	224
XIX.	ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU $2,3,5,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	227
	Notes sur l'analyse de la fluorescence du $2,3,5,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	232
XX.	ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU $2,3,5,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	234
	Notes sur l'analyse de la phosphorescence du $2,3,5,6\text{-C}_6\text{H}_2\text{D}_4$	239
10.	COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES XIX ET XX.....	241
	BIBLIOGRAPHIE.....	248

C H A P I T R E I V.....	249
<u>DISCUSSION</u>	249
1. LES RESULTATS DES ANALYSES ET LA CRITIQUE DE LA METHODE.....	249
1.1. LES CRITERES D'ANALYSE.....	249
1.2. LES ECARTS AUX CRITERES.....	249
1.2.1. Les écarts au critère de distribution des intensités..	250
1.2.2. Les écarts au critère de cohérence interne.....	251
1.3. LA STRUCTURE DES SPECTRES ET LES CALCULS VIBRONIQUES.....	253
1.4. CONCLUSIONS.....	253
2. L'EFFET ISOTOPIQUE DIFFERENTIEL.....	254
2.1. L'ORIGINE DE L'EFFET.....	254
2.2. CONCLUSIONS.....	256
3. LA REPRESENTATION EN SYMETRIE DE L'ETAT TRIPLET.....	256
3.1. LES MECANISMES DE LA PERTURBATION VIBRO-SPIN-ORBITE.....	256
3.1.1. Les "Routes" de la perturbation.....	256
3.1.2. Les propriétés de polarisation de la transition T_1-S_0	259
3.1.3. L'interprétation d'Albrecht.....	259
3.2. INTERPRETATION DE NOS RESULTATS.....	260
3.2.1. Critique de l'interprétation d'Albrecht.....	260
3.2.2. Notre interprétation.....	261
3.3. CONCLUSIONS.....	261
4. LA GEOMETRIE DE L'ETAT TRIPLET.....	262
4.1. LA THESE DE LA NON-HEXAGONALITE.....	262
4.1.1. Les arguments théoriques.....	262
4.1.2. Les arguments expérimentaux.....	264
4.2. LA THESE DE L'HEXAGONALITE.....	266
4.2.1. L'examen de nos résultats expérimentaux.....	266
4.2.2. La forme de la distorsion.....	267
4.3. CONCLUSIONS.....	267
5. LES FREQUENCES DE VIBRATION.....	267
5.1. QUELQUES REMARQUES.....	267
5.2. CONCLUSIONS.....	268
BIBLIOGRAPHIE.....	270

C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S.....	272
1. LES THESES.....	272
2. LES HYPOTHESES.....	273

C H A P I T R E . I

LE MODELE MOLECULAIRE ET LES MODES NORMAUX DE VIBRATION

Dans la première partie de ce mémoire nous avons essayé de déterminer avec la plus grande précision possible ce qui est dû, dans nos spectres en solution solide dans le cyclohexane, à l'interaction soluté-matrice. Les effets caractéristiques de cette interaction, une fois catalogués sont retranchés du spectre total : ce qui reste est certainement dû aux propriétés spectroscopiques de la molécule-soluté.

Mais avant d'aborder l'analyse de ces spectres il faut, d'une part, définir un modèle moléculaire avec les ensembles d'éléments de symétrie qui le composent afin d'établir la dynamique de la molécule : ses modes normaux de vibration ; d'autre part, il faut examiner les propriétés des états et transitions électroniques de la molécule et voir quels sont les problèmes qui restent en suspens.

Dans ce premier chapitre nous allons définir dans la première section le modèle moléculaire en suivant de très près le travail magistral d'Ingold et coll.⁽¹⁾. En section 2 nous passerons revue au problème de l'attribution en fréquence des modes normaux de vibration.

1.- LE MODELE MOLECULAIRE

1.1.- LES ELEMENTS DE SYMETRIE

Actuellement on considère la molécule de benzène, dans la position d'équilibre nucléaire, comme la réunion de deux ensembles coplanaires d'atomes (carbone et hydrogène), placés aux sommets des angles de deux hexagones réguliers et concentriques. Les distances interatomiques pour l'état électronique fondamental sont parfaitement déterminées. Ce résultat a été long à obtenir et est parfaitement résumé dans la revue de Dunn⁽²⁾.

Si maintenant on regarde ce modèle comme un système de masses atomiques ponctuelles, on s'aperçoit qu'il présente certains éléments de symétrie qui

forment entre eux un "groupe". Notre modèle, tel que nous l'avons défini plus haut, possède les mêmes éléments de symétrie que le groupe ponctuel de rotation D_{6h} (dans la notation de Schönflies : voir tableau I).

Tableau I - Notation de Schönflies pour les symboles des classes de symétrie du groupe D_{6h} et sous-groupes.

Groupe	Symbole et signification
D_{6h}	A = sym.p.r. à C_3^z et C_2^z B = sym.p.r. à C_3^z antisym.p.r. à C_2^z $E_1^{(*)}$ = dégén., sym.p.r. à C_2^z E_2 = dégén., antisym.p.r. à C_2^z 1 = sym.p.r. à C_2^y 2 = antisym.p.r. à C_2^y g = sym.p.r. à 2 u = antisym.p.r. à 2
D_{3h}	A = sym.p.r. à C_3^z E = dégénérée 1 = sym.p.r. à C_2^y 2 = antisym.p.r. à C_2^y ' = sym.p.r. à σ_z " = antisym.p.r. à σ_z
D_{2h} (V_h)	A = sym.p.r. à C_2^z et C_2^y B_1 = sym.p.r. à C_2^z, antisym.p.r. à C_2^y B_2 = sym.p.r. à C_2^y, antisym.p.r. à C_2^z B_3 = antisym.p.r. à C_2^z et C_2^y g = sym.p.r. à 2 u = antisym.p.r. à 2
C_{2v}	A = sym.p.r. à C_2^y B = antisym.p.r. à C_2^y 1 = sym.p.r. à σ_z 2 = antisym.p.r. à σ_z

(*) il y a une ambiguïté en ce qui concerne la notation des classes dégénérées où il ne faut pas confondre la symétrie par rapport à C_2^y ; la notation d'Ingold est beaucoup plus stricte ($E_1 = E^+$; $E_2 = E^-$); elle a été abandonnée on ne sait pas très bien pour quelle raison !

Maintenant si un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés dans la molécule par des atomes de deutérium, une partie de la symétrie totale est détruite et les éléments de symétrie restant vont former un nouveau groupe de symétrie, qui est sous-groupe du premier.

Nous avons étudié le benzène et neuf dérivés isotopiques progressivement deutériés, que nous représentons dans un système de coordonnées cartésiennes x, y, z , dans les figures 1 et 2. Dans tous les dérivés isotopiques nous allons, en suivant Ingold, conserver les axes toujours dans la même position par rapport au squelette carboné (voir fig.2), pour des raisons de commodité dans la corrélation des représentations de symétrie entre les différents groupes.

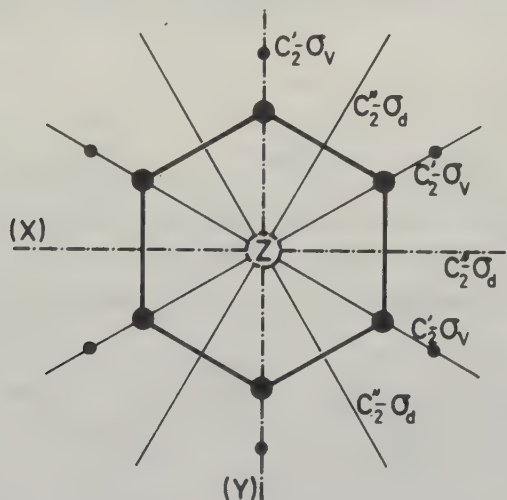


Fig.1- Les éléments de symétrie de la molécule de benzène

L'axe senaire z (fig.1), perpendiculaire au plan de la molécule, est celui de la plus grande symétrie. Perpendiculaire à cet axe, et dans le plan de la molécule, il y a deux ensembles d'axes binaires : C_2' et C_2'' (l'axe cartésien y coïncide avec l'un des axes C_2' ; x , avec l'un des axes C_2''). Les plans de symétrie sont : 1) un plan horizontal σ_h (le plan de la molécule x, y) ; 2) un ensemble de plans verticaux σ_v (qui contiennent l'axe z et les axes C_2') ; 3) un ensemble de plans diagonaux σ_d (qui contiennent l'axe z et les axes C_2''). Il y a aussi quatre axes de rotation-réflexion d'ordre 3 et 6 (S_3, S_6). En outre le modèle présente un centre d'inversion i (c'est le point des coordonnées $0,0,0$).

En conclusion, comme il a été déjà avancé plus haut, la symétrie du modèle est celle du groupe D_{6h} , qui contient 24 éléments ou opérations de

symétrie :

$$E, 2C_6, 2C_3, 1C_2, 3C_2', 3C_2'', i, 2S_3, 2S_6, 1\sigma_h, 3\sigma_v, 3\sigma_d.$$

1.2.- LES VIBRATIONS

Les modes normaux de vibration de la molécule sont caractérisés par leurs fréquences ν_i et leurs coordonnées normales Q_i ; ces dernières sont de combinaisons linéaires des coordonnées spatiales des noyaux et représentent, en définitive, les degrés de liberté internes du système. L'énergie potentielle du système est proportionnelle à la somme des carrés de ces coordonnées :

$$V = \frac{1}{2} \sum_i K_i Q_i^2 ; \quad (K_i = 4\pi^2 \nu_i^2) ;$$

où ν_i est la fréquence de vibration fondamentale de chaque mode.

Puisque V est produit par des forces exclusivement internes il a la symétrie complète du modèle moléculaire. L'invariance de V pour toutes les opérations de symétrie du modèle implique que chaque opération de symétrie doit transformer

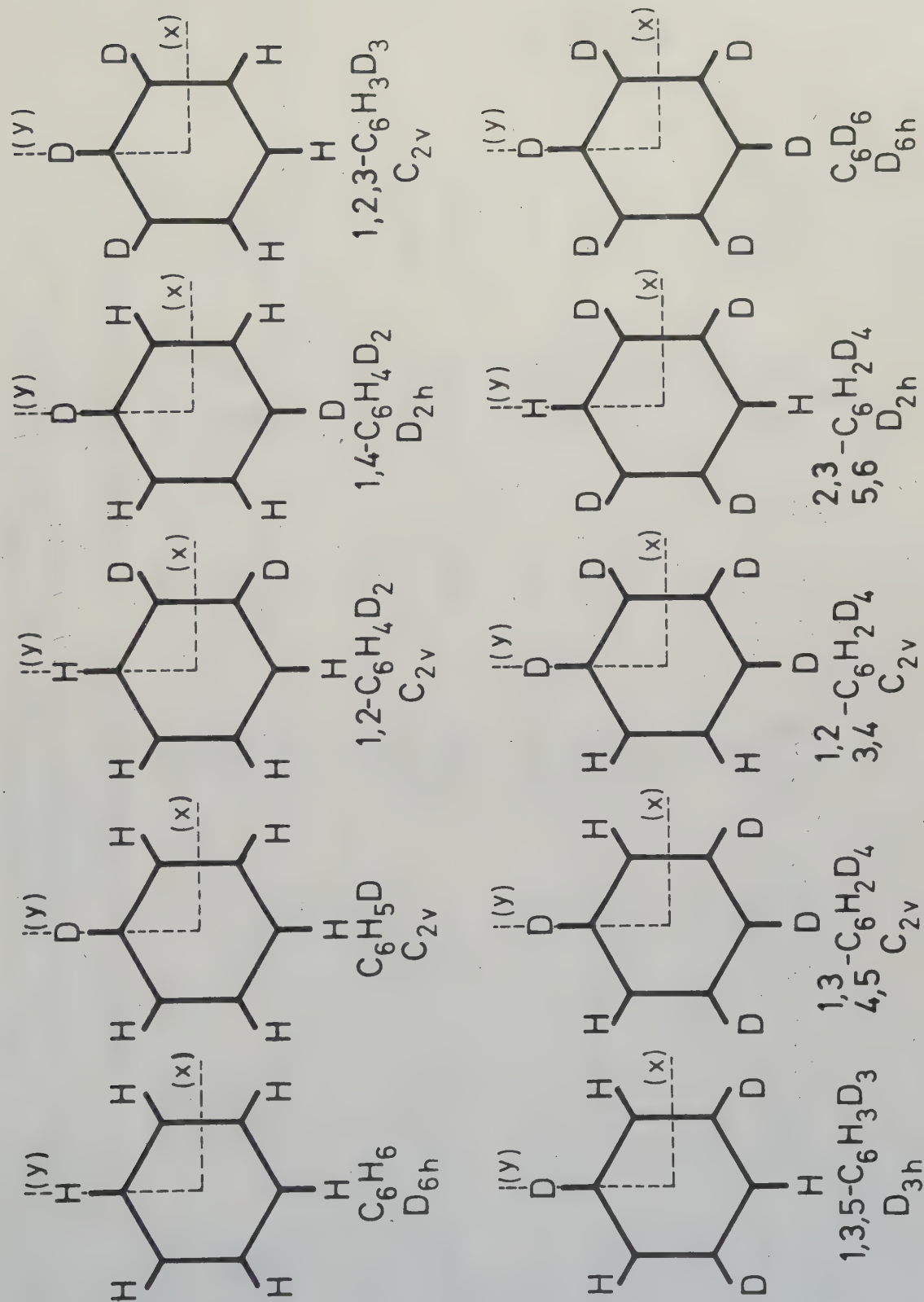
$$+ Q_i \rightarrow \begin{cases} + Q_i & (1) \\ - Q_i & (2) \\ Q_i' \neq Q_i & (3) \end{cases}$$

mais Q_i' doit être une combinaison linéaire des Q_i ayant la même valeur de K_i , donc ayant la même fréquence. On dit alors que la vibration Q_i est :

(1) symétrique ; (2) antisymétrique ; (3) dégénérée. Cette dernière possibilité existe seulement dans les modèles moléculaires avec une symétrie au moins ternaire (D_{6h} , D_{3h}) ; dans les autres modèles (D_{2h} , C_{2v}) chaque vibration est, ou bien symétrique, ou bien antisymétrique par rapport aux opérations de symétrie du groupe.

Face à ces différents types de comportements (et leurs combinaisons) que les vibrations montrent sous les opérations de symétrie, on définit les "classes de symétrie" qui groupent les différents modes normaux de vibration. Ces classes de symétrie sont tout simplement les représentations irréductibles du groupe de symétrie auquel le modèle moléculaire considéré appartient (voir tableaux II à V).

FIG 2 - MODÈLES MOLECULAIRES - LES AXES.



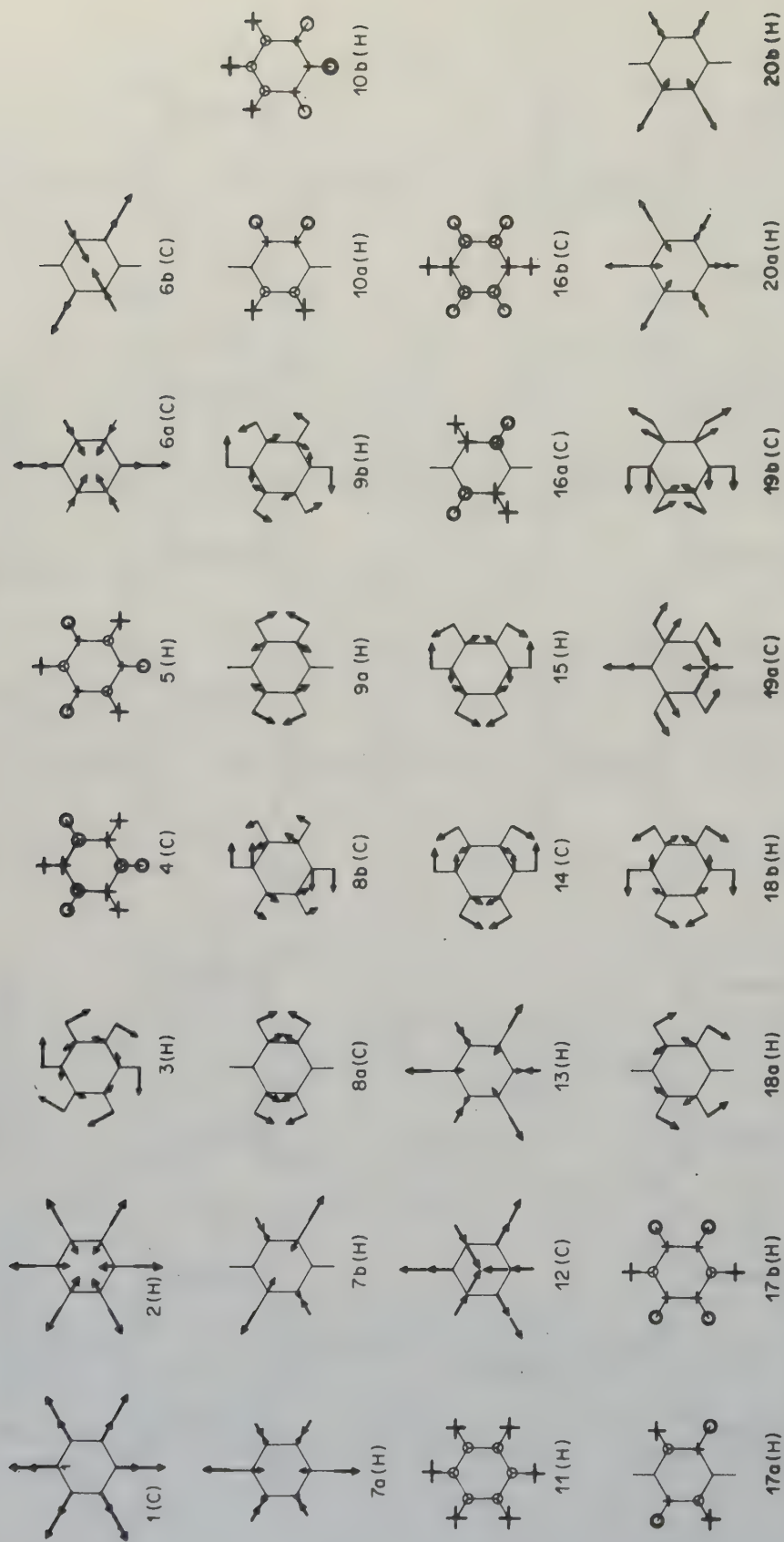


FIG. 3 - "FORMES" DE VIBRATION DES MODES NORMAUX (D'APRES INGOLD).

Notes - Les vecteurs perpendiculaires au plan moléculaire sont représentés par +, 0.

Pour chaque ensemble de points $\uparrow: \uparrow = 0: 0 = +: + = 2: 1$

TABLEAUX DES CARACTERES

Tableau II

Tableau IV

D_{2h}	E	$2C_2$	$2C_3$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$	i	$2S_6$	$2S_6$	σ_h	$3\sigma_d$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{2g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E_{1g}	2	1	1	2	0	0	2	1	1	2	0	0
E_{2g}	2	1	1	2	0	0	2	1	1	2	0	0
A_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2u}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{2u}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
E_{1u}	2	1	1	2	0	0	2	1	1	2	0	0
E_{2u}	2	1	1	2	0	0	2	1	1	2	0	0

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{2g}	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{3g}	1	1	1	1	1	1	1	1
A_u	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1u}	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{2u}	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{3u}	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau III

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_2'	1	1	1	1	1	1
E'	2	1	0	2	1	0
A_1''	1	1	1	1	1	1
A_2''	1	1	1	1	1	1
E''	2	1	0	2	1	0

Tableau V

C_{2v}	E	C_2	$\sigma_v(xz)$	$\sigma_v'(yz)$
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1
B_1	1	1	1	1
B_2	1	1	1	1

TABLEAU V'

REPRESENTATION EN SYMETRIE DES COMBINAISONS BINAIRES.

Modèle D_{6h}

	A_{1g}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	E_g^+	E_u^+	E_g^-	E_u^-	
	A_{1g}	A_{2g}	A_{2u}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	E_g^+	E_u^+	E_g^-	E_u^-	A_{1g}
		A_{1g}	A_{1u}	B_{2u}	B_{1g}	B_{1u}	E_g^+	E_u^+	E_u^+	E_u^-	A_{2g}
			A_{1g}	B_{2g}	B_{1u}	B_{1g}	E_u^+	E_g^+	E_u^-	E_g^-	A_{2u}
A'_1	A'_1			A_{1g}	A_{2u}	A_{2g}	E_u^-	E_g^-	E_u^+	E_g^+	B_{1u}
A'_2	A'_2	A'_1			A_{1g}	A_{1u}	E_g^-	E_u^-	E_g^+	E_u^+	B_{2g}
A''_2	A''_2	A''_1	A'_1			A_{1g}	E_u^-	E_g^-	E_u^+	E_g^+	B_{2u}
E'				A'_1			A_{1g}	A_{1u}	B_{1g}	B_{1u}	$E_g^+ \equiv E_{2g}$
	E'	E'	E''	A'_2			A_{2g}	A_{2u}	B_{2g}	B_{2u}	
				E'			E_g^+	E_u^+	E_g^-	E_u^-	
E''				A''_1	A'_1			A_{1g}	B_{1u}	B_{1g}	$E_u^+ \equiv E_{2u}$
	E''	E''	E'	A''_2	A'_2		E_g^+	E_u^-	B_{2u}	B_{2g}	
				E''	E'			A_{1g}	A_{1u}	A_{1g}	
	$A'_{2'}$	$A'_{2'}$	$A''_{2'}$	E'	E''			A_{2g}	A_{2u}	A_{2g}	$E_g^- \equiv E_{1g}$
								E_g^+	E_u^+	E_u^+	
									A_{1g}	A_{2g}	
										E_g^+	$E_u^- \equiv E_{1u}$
										A_{1g}	
										E_g^+	

Modèle D_{3h} Modèle D_{2h}

	A_g	A_u	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{3g}	B_{3u}	
	A_g	A_u	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{3g}	B_{3u}	A_g
		A_g	B_{1u}	B_{1g}	B_{2u}	B_{2g}	B_{3u}	B_{3g}	A_u
A_1	A_1				B_{3g}	B_{3u}	B_{2g}	B_{2u}	B_{1g}
A_2	A_2	A_1			B_{3u}	B_{3g}	B_{2u}	B_{2g}	B_{1u}
B_1	B_1	B_2	A_1		A_g	A_u	B_{1g}	B_{1u}	B_{2g}
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1		A_g	B_{1u}	B_{1g}	B_{2u}
	A_1	A_2	B_1	B_2			A_g	A_u	B_{3g}
								A_g	B_{3u}

Modèle C_{2v}

Les déplacements sur une coordonnée normale peuvent être représentés géométriquement par un ensemble de vecteurs attachés aux noyaux : c'est la "forme" de la vibration (voir fig.3) (*).

1.3.- CORRELATION ENTRE CLASSES DES DIFFERENTS GROUPES

Considérons n'importe quel couple des classes de symétrie du groupe D_{6h} qui diffèrent seulement par leur comportement en rapport avec une ou plusieurs opérations (éléments) de symétrie. Si maintenant nous prenons en considération un autre groupe, où ces éléments de symétrie n'existent plus, le couple de vibrations en question appartiendra dans le nouveau groupe à la même classe de symétrie. On peut dire en conséquence que chaque classe de symétrie des modèles D_{3h} , D_{2h} et C_{2v} est formée par la fusion de plusieurs classes de symétrie du modèle D_{6h} . Maintenant nous pouvons construire le tableau VI qui donne la corrélation entre les différentes classes de symétrie des différents groupes.

Tableau VI - Corrélation entre classes de symétrie des groupes

D_{6h} , D_{3h} , D_{2h} et C_{2v}

D _{6h}	D _{3h}	C _{2v}	D _{2h}	D _{6h}
A _{1g}	A' ₁	A ₁	A _g	A _{1g}
B _{1u}				E _{2g}
E _{2g}	E'		B _{2u}	B _{1u}
E _{1u}				E _{1u}
A _{1u}	A'' ₁	A ₂	A _u	A _{1u}
B _{1g}				E _{2u}
E _{2u}	E''		B _{2g}	B _{1g}
E _{1g}				E _{1g}
A _{2g}	A' ₂	B ₁	B _{1g}	A _{2g}
B _{2u}				E _{2g}
E _{2g}	E'		B _{3u}	B _{2u}
E _{1u}				E _{1u}
A _{2u}	A'' ₂	B ₂	B _{1u}	A _{2u}
B _{2g}				E _{2u}
E _{2u}	E''		B _{3g}	B _{2g}
E _{1g}				E _{1g}

(*) Pour une intéressante discussion sur la façon de construire ces formes, voir Ingold et coll.(3)

1.4.- LE NOMBRE DE VIBRATIONS ET LEUR DISTRIBUTION PAR CLASSE DE SYMETRIE

Toutes les espèces moléculaires étudiées ont $3N-6 = 30$ modes internes de vibration, plus 6 modes externes, ou vibrations "nulles" (ainsi appelées parce qu'en l'absence d'un champ de forces extérieur, elles deviennent des translations et des rotations ordinaires). Parmi les 30 modes internes il y en a 21 qui conservent la planarité de la molécule : vibrations planes ; les 9 restantes ne la conservent pas : vibrations hors-le-plan. Dans les modèles contenant un axe de symétrie ternaire (D_{6h}, D_{3h}) 10 modes sont doublement dégénérés.

Le nombre de vibrations qu'une molécule possède dans une classe de symétrie donnée dépend non seulement de la symétrie, mais aussi du nombre et du type des atomes qui la composent. On divise le modèle moléculaire en ensembles de points ; chaque ensemble est formé par tous les points-masse qui peuvent être obtenus à partir d'un seul par les opérations de symétrie du groupe. Par exemple la molécule $2,3,5,6-C_6H_2D_4$ est composée de 4 ensembles de points : 1) l'ensemble d'atomes de carbone étiquetés 2,3,5,6 ; 2) l'ensemble d'atomes de carbone 1,4 ; 3) l'ensemble d'atomes d'hydrogène ; 4) l'ensemble d'atomes de deutérium.

Le nombre de vibrations engendrées par chaque ensemble de points-masse dans chaque classe de symétrie est égal au nombre de combinaisons linéaires indépendantes que l'on peut faire avec les coordonnées spatiales caractéristiques de l'ensemble de points-masse en question. Dans le nombre des vibrations ainsi calculé sont automatiquement incluses les "vibrations nulles". Dans les tableaux II-V, dans la dernière colonne on a donné le nombre de vibrations par classe. On peut y voir que dans le modèle hexagonal les classes B_{1g} et A_{1u} ne contribuent pas au nombre total de vibrations ; c'est-à-dire que le benzène ne possède pas de vibrations de ces classes de symétrie. Ces deux classes sont en corrélation avec la classe A_1'' du groupe D_{3h} , qui ne contribue pas non plus au nombre total de vibrations de ce groupe (voir tableaux II, III et VI).

1.5.- LES RELATIONS ENTRE LES FREQUENCES DES DIFFERENTES ESPECES ISOTOPIQUES

Puisque les molécules isotopiques ont la même structure électronique (même distribution spatiale des charges)^(*), la fonction potentielle sous

(*) Ceci est vrai en ce qui concerne l'état fondamental et le premier état singulet excité. Nous verrons plus loin, quand on tirera des conclusions sur les résultats des analyses de la phosphorescence, que pour le premier état triplet cette proposition ne semble pas être rigoureusement exacte.

laquelle les noyaux oscillent est la même dans tous les cas (à un très bon degré d'approximation). Mais à cause de la différence des masses les fréquences de vibration sont différentes. Il y a plusieurs règles qui les relient entre elles ; dans ce travail, pour le problème d'attribuer une fréquence à chaque mode normal de vibration nous avons utilisé systématiquement la règle du produit, établie en 1934 par Teller⁽⁴⁾ et découverte aussi indépendamment par Redlich⁽⁵⁾.

Le théorème de Redlich-Teller postule que :

"Pour deux molécules isotopiques le rapport des produits de toutes les fréquences de vibration d'une classe de symétrie donnée est indépendant de la forme du potentiel ; il est seulement fonction des masses des atomes et de la structure géométrique de la molécule".

La forme générale pour une molécule quelconque est :

$$\tau = \frac{\prod_i (v_i)}{\prod_i (v_i')} = \left\{ \left(\frac{m_1}{m_1'} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{m_2}{m_2'} \right)^\beta \cdots \left(\frac{M}{M'} \right)^t \cdot \left(\frac{I_x}{I_x'} \right)^{\delta x} \cdot \left(\frac{I_y}{I_y'} \right)^{\delta y} \cdot \left(\frac{I_z}{I_z'} \right)^{\delta z} \right\}^{1/2} ;$$

où v_i et v_i' sont les fréquences de l'ième mode de vibration de la molécule "ordinaire" et isotopique respectivement ; $m_1, m_2, \dots$, sont les masses respectives d'un élément de chaque ensemble de points-masse ; $\alpha, \beta, \dots$, sont le nombre de vibrations engendré par chaque ensemble de points-masse dans la classe de symétrie étudiée (y sont incluses les vibrations nulles) ; M est la masse totale de la molécule ; t , le nombre de translations dans la classe de symétrie en question ; I_x, I_y et I_z sont les moments d'inertie ; $\delta x, \dots, = 1$, si la rotation autour de l'axe $x, \dots$, est une vibration "nulle" dans la classe ; autrement, $\delta x, \dots, = 0$.

Aussi bien à droite qu'à gauche de la formule, les vibrations dégénérées doivent être comptées une seule fois.

Jusqu'ici il a été supposé que les deux molécules, dont les fréquences sont comparées, avaient la même symétrie ; dans le cas où la molécule isotopique a une symétrie inférieure, la règle s'applique seulement aux classes de symétrie de l'espèce inférieure, en faisant appel en ce moment au tableau VI.

Pour les calculs nous avons employé les données numériques suivantes :

$$m_H = 1,008 ; m_D = 2,014 ; m_C = 12,00 ; d_{C-C} = 1,39 \text{ \AA} ; d_{C-H(D)} = 1,08 \text{ \AA}.$$

La règle de Redlich-Teller est assez rigoureuse, car aucune hypothèse

n'est faite quant à la forme de la fonction potentielle ; une seule exigence : qu'elle soit harmonique. L'anharmonicité a comme effet celui d'abaisser les fréquences de vibration. Cet abaissement doit être plus important pour le composé le plus hydrogéné car il a, en moyenne, des amplitudes de vibration plus grandes que son homologue deutérié. On doit s'attendre à ce que les déviations les plus importantes de $\tau_{mes.}$ par rapport à $\tau_{calc.}$ soient observées quand des vibrations de valence (stretching) C-H(D) rentrent dans le rapport. Ces déviations peuvent atteindre la valeur de 2 % (voir réf.1, page 232).

1.6.- LA NUMEROTATION DES VIBRATIONS

Tableau VII - Corrélation entre les notations Ingold et Wilson.

Classe	$\nu_W(1)$	$\nu_I(2)$
A_{1g}	1	2
	2	1
A_{2g}	3	3
B_{2g}	4	7
	5	8
E_{2g}	6	18
	7	15
	8	16
	9	17
E_{1g}	10	11
A_{2u}	11	4
B_{1u}	12	6
	13	5
B_{2u}	14	9
	15	10
E_{2u}	16	20
	17	19
E_{1u}	18	14
	19	13
	20	12

(1) Wilson

(2) Ingold

Pour différencier entre eux les modes de vibration on donne à chacun un numéro conventionnel, ce qui facilitera par la suite la présentation des analyses et simplifiera les tâches de corrélation entre les différentes espèces moléculaires. Nous avons employé la numérotation de Wilson⁽⁶⁾ (la plus employée), qui est différente de celle d'Ingold^(*). On peut voir la corrélation entre les deux notations au tableau VII.

2.- LE PROBLEME DE L'ATTRIBUTION EN FREQUENCE DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

Les études sur les fréquences de vibration du benzène ont donné lieu à une littérature des plus abondantes. Déjà en 1930⁽⁷⁾ on construisait des modèles matériels pour le benzène et des corrélations étaient trouvées entre les fréquences "mécaniques" des modèles et les fréquences des raies spectrales⁽⁸⁾⁽⁹⁾. En même temps les analyses des spectres IR du C_6D_6 ^(9') apportent des preuves à l'hypothèse de la planarité de la molécule. Pendant six ans dans plus de 50 publications sur les spectres IR et Raman on discute autour de la

(*) On remarquera que, encore une fois, une notation rationnelle (celle d'Ingold, où les vibrations sont numérotées par ordre de symétrie et de fréquence) est abandonnée au profit d'une autre dont les raisons nous échappent... à moins qu'elles ne soient sentimentales !

question de savoir si le benzène est un hexagone centro-symétrique ou pas (comme Placzek⁽¹⁰⁾ le prétendait).

La situation ne devient claire qu'après le travail magistral, en 1936, d'Ingold et coll.⁽¹¹⁾ sur les spectres Raman et IR du benzène et d'une série de ses dérivés isotopiques eutériés. Il faut cependant reconnaître que ce travail est rendu possible, d'une part, par la publication (Wilson⁽⁶⁾) de l'analyse complète des vibrations du benzène en coordonnées normales, et d'autre part, par la découverte de la règle de Redlich-Teller⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

Ingold et coll., donc, arrivent à fixer les fréquences de vibration de tous les modes normaux à l'état fondamental.

2.1.- LE PROBLEME DES FREQUENCES DES VIBRATIONS DE LA CLASSE B_{2u}

Ces vibrations (ν_{14} et ν_{15}) sont interdites dans les spectres Raman et IR par les règles de sélection du groupe D_{6h} .

2.1.1.- *Les travaux expérimentaux.* Ingold et coll.⁽¹¹⁾, de l'analyse des bandes IR de grande fréquence, où il est supposé que ces vibrations rentrent en combinaison, tirent les valeurs de 1110 cm^{-1} pour ν_{15} et 1648 cm^{-1} pour ν_{14} .

En 1949 Mair et Hornig⁽¹²⁾, par l'étude IR du cristal de benzène à différentes températures, confirment toutes les attributions en fréquence d'Ingold, sauf pour ν_{14} et ν_{15} . Dans le cristal de benzène le groupe d'espace est D_{2h} , avec 4 molécules par maille, chaque molécule occupant un site de symétrie C_i . Dans ces conditions toutes les vibrations ont une symétrie A_g ou A_u par rapport au site (selon qu'elles sont gerade ou ungerade respectivement dans le groupe moléculaire). Dans le cristal, en principe, toutes les vibrations ungerade seraient actives en IR, dont ν_{14} et $\nu_{15}(B_{2u})$; toutes les gerade le seraient en Raman.

Ces auteurs⁽¹²⁾ trouvent dans leur spectre d'absorption IR deux bandes fines à 1148 et 1310 cm^{-1} ; la finesse de raies, leurs intensités et leur comportement en fonction de T leur font penser qu'il s'agit des fréquences fondamentales; ils les attribuent: $\nu_{14} = 1310\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{15} = 1148\text{ cm}^{-1}$.

Les bandes en question sont aussi observées plus tard par d'autres auteurs⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾, toujours dans le cristal, dans des échantillons aussi bien mono que polycristallins (il nous semble avoir remarqué, dans l'étude de ces

publications que ces bandes montrent toujours un comportement "particulier" en fonction de T, par rapport aux autres bandes du spectre.

Brodersen et Langsetti⁽¹⁶⁾ ont étudié le spectre IR dans le gaz et le liquide de C_6H_6 , C_6D_6 et $1,3,5-C_6H_3D_3$ et ils tombent d'accord avec les interprétations de Mair et Hornig. Cependant leur travail mérite quelques remarques :

1) Dans le C_6H_6 la bande à 1310 cm^{-1} attribuée à ν_{14} présente un $\epsilon_{\max} \approx 0,6$ (cette symétrie est interdite dans le spectre du gaz ; néanmoins dans le liquide on sait qu'il y a un certain relachement des règles de sélection) ; cependant l'attribution $\nu_6 + \nu_4$ ($608 + 702$) de symétrie totale E_{1g} est aussi vraisemblable, car dans leur spectre on observe aussi une bande à 850 cm^{-1} , attribuée sans ambiguïté à $\nu_{10}(E_{1g})$ avec $\epsilon_{\max} \approx 2$.

2) La bande observée dans le C_6H_6 à 1148 cm^{-1} , attribuée à $\nu_{15}(b_{2u})$, aussi interdite) présente une intensité $\epsilon_{\max} \approx 2$; à notre avis elle pourrait être analysée comme $\nu_{10} + \nu_4 - \nu_{16}(A_{2u})$, permise. Il s'agirait donc d'une bande chaude (dans les spectres de Mair et Hornig⁽¹²⁾, cette bande augmente d'intensité avec T ; elle est visible encore à -180°C , mais nous savons (voir Chap.VI, première partie) que des bandes chaudes peuvent être observées à cette température). D'autre part Brodersen et Langseth trouvent dans le gaz une bande à 1105 (très proche de la valeur d'Ingold pour ν_{15}), qu'ils analysent comme $\nu_4 + \nu_{16}(E_{1u})$, donc permise, avec un $\epsilon_{\max} \approx 0,01$ seulement !

3) Il est navrant de constater que ν_{15} , dans le $\text{sym-}C_6H_3D_3$ et le C_6D_6 , où l'attribution en fréquence n'est point contestée (valeurs fixées sans ambiguïté par la règle de R-T), n'est pas du tout observée ! Par contre dans le C_6D_6 les bandes à 1283 cm^{-1} , $\epsilon_{\max} \approx 0,5$, et dans le $\text{sym-}C_6H_3D_3$, à 1322 cm^{-1} , $\epsilon_{\max} \approx 0,7$ sont attribuées à ν_{14} . A noter que la fréquence dans ce dernier est supérieure à celle (1310) qui a été attribuée à la même vibration du C_6H_6 !

4) Dans les spectres des trois espèces moléculaires des bandes sont observées avec des fréquences voisines à celles d'Ingold pour ν_{14} : C_6H_6 , 1643 cm^{-1} , $\epsilon_{\max} \approx 0,4$ (Ingold : 1648) ; $\text{sym-}C_6H_3D_3$, 1597 , $\epsilon_{\max} \approx 0,8$ (1600) ; C_6D_6 , 1570 , $\epsilon_{\max} \approx 0,8$ (1571). Elles ont été attribuées à des combinaisons.

Une autre voie d'approche expérimentale pour aborder ce problème a été l'étude de la polarisation des harmoniques dans le spectre Raman. On trouve deux rapports dans la littérature : dans le premier⁽¹⁷⁾ le spectre est excité par une source conventionnelle (lumière non-cohérente) ; dans le second⁽¹⁸⁾, la source est un laser à argon. Dans les deux rapports on trouve des résultats

et des interprétations contradictoires :

a) Les soviétiques trouvent, entre autres, trois bandes : 2293 (depol.) $\nu_8 + \nu_{18}(E_{lg})$; 2453 (depol.) ; $\nu_{19} + \nu_{13}(E_{lg})$; et 2619 (pol.) , $2 \times \nu_{14}(A_{lg})$.

b) Les allemands les retrouvent, mais avec des propriétés de polarisation différentes cette fois-ci ! : 2298 (pol.) , $2 \times \nu_{15}(A_{lg})$; 2458 (pol.) , $\nu_{14} + \nu_{15}(A_{lg})$; 2618 (pol.) , $2 \times \nu_{14}(A_{lg})$.

c) Nous ajouterons, de notre part, deux observations, la première, que la bande à 2618 cm^{-1} peut être analysée aussi comme $\nu_{14}(1648) + \nu_{17}(E_{lg}\text{-depol.})$, et encore $\nu_9 + \nu_{18} + \nu_{17}(E_{lg}\text{-depol.})$, etc, puisque les propriétés de polarisation de ces bandes ne semblent pas être une propriété universellement reconnue; la seconde, que dans le travail de réf.(18), nous remarquons, dans l'enregistrement du spectre qui est donné, une bande à 2218 cm^{-1} , polarisée, qui peut être parfaitement analysée comme $2 \times \nu_{15}(1110 \text{ cm}^{-1})$.

2.1.2.- *Les travaux théoriques.* A ce point de vue la littérature est peut-être encore plus abondante. Le premier grand travail est celui de Crawford et Miller⁽¹⁹⁾, où la base du calcul est l'ensemble de fréquences donné par Ingold. Ce travail est révisé et modifié par Whiffen⁽²⁰⁾, et plus tard par Albrecht⁽²¹⁾ qui l'applique à une série des dérivés isotopiques du benzène. Les résultats de ce dernier calcul s'accordent bien avec les valeurs de Mair et Hornig⁽¹²⁾ pour les vibrations de la classe B_{2u} . Il faut préciser que dans tous ces calculs le champ de forces employé avait une forme quadratique.

Une dernière tentative est faite par Califano et Crawford⁽²²⁾ pour fixer les fréquences d'Ingold ; le champ de forces employé est du type Urey-Bradley, légèrement modifié ; les calculs favorisent l'attribution de 1618 cm^{-1} pour la vibration ν_{14} .

Ce travail est critiqué sévèrement par Scherer et Overend⁽²³⁾ : le champ de forces Urey-Bradley employé par Califano et al.⁽²²⁾ ne serait pas très satisfaisant pour la description d'un système aromatique, car dans ce cas la résonance doit jouer un rôle structurel important : le modèle doit donc être élargi pour en tenir compte ; dans le modèle de Crawford ν_{14} est une vibration pure ; dans le modèle "Kékulé" de Scherer et al.⁽²³⁾ il doit y avoir une forte interaction entre les mouvements des atomes de carbone et d'hydrogène, ce qui donnerait un certain caractère A_{2g} (voir fig.3) à ν_{14} , sa fréquence doit donc se trouver dans le voisinage de 1300 cm^{-1} .

Finalement dans un récent travail Mills et coll.⁽²⁴⁾ ont recalculé les constantes de forces et les coordonnées normales des vibrations planes du benzène en y faisant intervenir une des constantes de Coriolis de la vibration $\nu_6(E_{2g})$, déterminée par Callomon et al.⁽²⁵⁾. Leurs résultats s'accordent convenablement avec les attributions de Mair et Hornig.

En récapitulant, le problème se trouve à notre avis au stade suivant : il y a une grande masse de travaux théoriques (*) consistants avec les attributions de Mair et Hornig d'un côté, et de l'autre une très mince évidence expérimentale, surtout en ce qui concerne la vibration ν_{15} .

2.2.- LE PROBLEME DES FREQUENCES DE VIBRATION DES DERIVES ISOTOPIQUES

Sur ce sujet la bibliographie est beaucoup moins abondante. Les seuls travaux systématiques sont, d'une part, ceux d'Ingold en Raman, IR et électro-nique⁽¹¹⁾⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ portant sur les espèces C_6H_5D , $p-C_6H_4D_2$, $sym-C_6H_3D_3$, $p-C_6H_2D_4$, C_6D_6 et, naturellement le benzène ; et d'autre part, ceux de Brodersen et Langseth⁽²⁸⁾ où l'on a étudié tous les dérivés isotopiques du benzène en Raman et IR ; dans leurs attributions ils ont été guidés par une "règle isotopique complète" et leur "cru". Des désaccords existent entre les attributions d'Ingold et celles de Langseth et Brodersen. Nous verrons lors des commentaires autour de nos analyses de la luminescence du benzène et de neuf dérivés isotopiques deutériés que nous sommes en complet désaccord sur un grand nombre des attributions de Langseth et Brodersen, surtout en ce qui concerne la fréquence des vibrations planes. De ce fait on est aussi en désaccord avec les résultats des calculs d'Albrecht⁽²¹⁾ (concernant quelques dérivés isotopiques deutériés) et qui s'accordent parfaitement aux attributions de Langseth. De beaucoup moindre intérêt pour nous sont les analyses des spectres de luminescence du benzène et dérivés isotopiques dans une matrice de C_6D_6 faites par Robinson et al.⁽²⁹⁾ et Nieman⁽³⁰⁾, où les valeurs de Langseth et Brodersen ont été acceptées sans discussion.

(*) Il est évident que les résultats de ces calculs dépendent du choix de la forme du potentiel... un peu comme les "posadas" espagnoles : on n'y trouve que ce que l'on y apporte.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.K.INGOLD et coll., J.Chem.Soc., 1946, 222
- (2) T.M.DUNN, "The spectrum and structure of benzene", in "Studies on Chemical Structure and Reactivity"; Ed.J.H.Ridd, Mathuen, London, p.103 et suiv., (1966)
- (3) C.K.INGOLD et coll., J.Chem.Soc., 1946, 230
- (4) E.TELLER, cité par C.K.INGOLD, Nature, 135, 1033 (1935)
- (5) O.REDLICH, Z.Physik.Chem., B28, 371 (1935)
- (6) E.B.WILSON, Jr., Phys.Rev., 45, 706 (1934)
- (7a) C.F.KETTERING, L.W.SHUTTS, D.H.ANDREWS, Phys.Rev., 36, 531 (1930)
- (7b) D.E.TEETS, D.H.ANDREWS, J.Chem.Phys., 3, 175 (1935)
- (8) K.W.F.KOHLRAUSH, Monatshefte, 52, 376 (1929)
- (9) R.W.WOOD, Phys.Rev., 36, 1431 (1930)
- (9') R.B.BARNES, R.R.BRATTAIN, J.Chem.Phys., 3, 446 (1935)
- (10) C.PLACZEK, Handb.d.Radiol., VI-2, 205 (1934)
- (11) C.K.INGOLD et coll., J.Chem.Soc., 1936, p.913 et suiv.
- (12) R.D.MAIR, D.F.HORNIG, J.Chem.Phys., 17, 1236 (1949)
- (13) S.ZWERDLING, R.S.HALFORD, J.Chem.Phys., 23, 2221 (1955)
- (14) C.A.SWENSON, W.B.PERSON, J.Chem.Phys. 33, 56 (1960)
- (15) J.L.HOLLENBERG, D.A. DOWS, J.Chem.Phys., 37, 1300 (1962)
- (16) S.BRODERSEN, A.LANGSETH, Mat.Fys.Skr.Dan.Vid.Selsk., 1, n°1 (1956)
- (17) M.M.SUSHCHINSKIJ, Z.M.MULDAKHMETOV, Opt.Spectr., 16, 128 (1964)
- (18) H.W.SCHROTTER, J.BOFILIAS, J.Mol.Struct., 3, 246 (1969)
- (19) B.L.CRAWFORD, Jr., F.A.MILLER, J.Chem.Phys., 17, 249 (1949)
- (20) D.H.WHIFFEN, Phil.Trans.Roy.Soc. (London), 248A, 131 (1955)
- (21) A.C.ALBRECHT, J.Mol.Spectr., 5, 238 (1960)
- (22) S.CALIFANO, B.CRAWFORD, Jr., Spectrochim.Acta, 16, 889 (1960)

- (23) J.R.SCHERER, J.OVEREND, Spectrochim.Acta, 17, 719 (1961)
 - (24) J.C.DUINKER, I.M.MILLS, Spectrochim.Acta, 24A, 417 (1968)
 - (25) J.H.CALLOMON, T.M.DUNN, I.M.MILLS, Phil.Trans.Roy.Soc. (London), 259A, 499 (1966)
 - (26) C.K.INGOLD et coll., J.Chem.Soc., 1946, p.222 et suiv.
 - (27) C.K.INGOLD et coll., J.Chem.Soc., 1948, p.406 et suiv.
 - (28) S.BRODERSEN, A.LANGSETH, Mat.Fys.Skr.Dan.Vid.Selsk., 1, n°7 (1959)
 - (29) E.R.BERNSTEIN, S.D.COLSON, D.S.TINTI, G.W.ROBINSON, J.Chem.Phys., 48, 4632 (1968)
 - (30) G.C.NIEMAN, J.Chem.Phys., 50, 1660 (1969)
-

CHAPITRE II

LA STRUCTURE ET LES ETATS ELECTRONIQUES DU BENZENE

1.- INTRODUCTION

1.1.- L'ETAT FONDAMENTAL

Il a été montré par Hückel⁽¹⁾ que lorsqu'on assemble six atomes de carbone, chacun avec son orbitale atomique pz, pour former un hexagone régulier, il en sort quatre orbitales moléculaires d'énergie différente, dont deux sont doublement dégénérées. Ces orbitales moléculaires, combinaisons des orbitales atomiques pz, et antisymétriques par rapport au plan moléculaire sont appelées orbitales π .

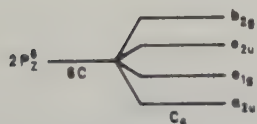


Fig.1-Formation des orbitales moléculaires C_6 à partir des orbitales pz des atomes C.

Tant que la symétrie D_{6h} de la molécule est conservée, la théorie de groupes montre que ces orbitales moléculaires doivent nécessairement appartenir à l'une des quatre représentations irréductibles du groupe de symétrie : a_{2u} , e_{1g} , e_{2u} , b_{2g} , par ordre d'énergie croissante (fig.1), indépendamment des interactions qui peuvent exister entre les atomes. Le principe d'exclusion de Pauli permet 2 électrons dans l'orbitale a_{2u} , et 4 dans l'orbitale e_{1g} ; la configuration de l'état fondamental sera donc $a_{2u}^2 \cdot e_{1g}^4 \equiv A_{1g}$; c'est-à-dire totalement symétrique.

1.2.- LES ETATS ELECTRONIQUES EXCITES DE LA 1^{ère} CONFIGURATION

Ces états sont obtenus par la promotion d'un électron de l'orbitale e_{1g} vers l'orbitale libre e_{2u} ; on obtient alors pour la première configuration excitée : $a_{2u}^2 \cdot e_{1g}^3 \cdot e_{2u}^1$, ce qui donne six états électroniques (si l'on tient compte du spin) : $(1,3)_{E_{1u}}$, $(1,3)_{B_{1u}}$, $(1,3)_{B_{2u}}$. La théorie⁽²⁾ place ces états dans l'ordre décroissant en énergie $E_{1u} > B_{1u} > B_{2u}$ pour le système des états singulots (voir fig.2).

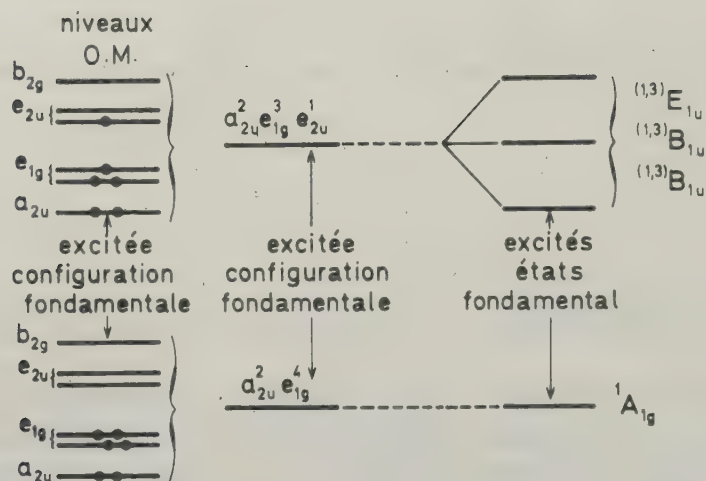


Fig.2- Orbitales moléculaires, configuration et état électronique du benzène

1.3.- LES TRANSITIONS ELECTRONIQUES

Expérimentalement on observe trois bandes d'absorption dans le gaz : la première⁽³⁾, structurée vers $2600 \text{ \AA}$ ($\epsilon_{\text{max}} \sim 220$) ; la seconde⁽⁴⁾, plus intense et à peine structurée, vers $2000 \text{ \AA}$ ($\epsilon_{\text{max}} \sim 6000$) ; la troisième⁽⁵⁾, très intense vers $1840 \text{ \AA}$ ($\epsilon_{\text{max}} \sim 60.000$). Quelques auteurs parlent du système des bandes trouvé (sous pression d' O_2) dans la région de $3400 \text{ \AA}$, comme étant la plus basse absorption du benzène ; cependant au chapitre IV de la première partie, nous avons montré que ce système n'appartient réellement pas au benzène, mais au complexe $\text{B}_3\text{-O}_2$.

On a aussi observé d'autres bandes d'absorption à des $\lambda < 1700 \text{ \AA}$ ⁽⁶⁾. Ce sont des transitions où les électrons de valence sont excités à des niveaux avec un nombre quantique principal $n > 2$ (séries de Rydberg). Et encore, tout récemment, des transitions entre des états électroniques excités, non connus auparavant, ont été discutées⁽⁷⁾.

2.- LES TRANSITIONS INTERDITES

En spectroscopie l'expression "transition interdite" est employée pour désigner une transition dont la probabilité est beaucoup plus petite que celle d'une transition dite "normale" (puisque certaines de ces transitions sont observées, forcément le mot "interdit" doit avoir un sens relatif). Du point de vue théorique on dit qu'une transition est interdite quand sa probabilité est nulle à l'approximation zéro ; la grandeur de la probabilité réelle doit être donc évaluée à l'aide d'approximations d'ordre supérieur.

Il est bien connu que la probabilité d'une transition dipolaire électrique à l'ordre zéro est définie par le carré de l'élément de matrice du moment de transition entre deux états m et n de la molécule :

$$M_{m,n} = \langle \psi_m | e \sum_j r_j | \psi_n \rangle ; \quad (a)$$

où r_j est la coordonnée de position de l'électron ; ψ , la fonction d'onde propre de l'état électronique (en réalité ces fonctions nécessitent un index supplémentaire pour définir l'état de spin) ; e , la charge de l'électron et $e \sum_j r_j = \vec{M}$, le moment dipolaire de la transition.

Il peut y avoir trois raisons pour que $M_{m,n} = 0$:

1) La première, que ce soit à cause de l'annulation accidentelle des termes en eux-mêmes non nuls, ne nous concerne pas ici.

2) La seconde est que l'intégration de l'équation (a) sur les coordonnées r_j donne une valeur nulle à cause des symétries des états m et n : ce sont les transitions interdites par symétrie (ou orbitalement interdites).

3) La troisième, qu'il y ait une différence entre les nombres quantiques de spin des deux états : ce sont les transitions interdites par spin (ou par changement de multiplicité).

2.1.- LES TRANSITIONS INTERDITES PAR SYMETRIE ET LA LEVEE DE L'INTERDICTION PAR LA PERTURBATION VIBRATIONNELLE

Les règles de symétrie pour les fonctions d'onde qui rentrent dans l'équation (a) sont déterminées pour les noyaux dans leurs positions d'équilibre. Cependant, au cours d'une vibration il peut apparaître dans la molécule un moment dipolaire instantané, qui peut donner lieu à des transitions faibles

présentant, en général, une structure fine vibrationnelle^(*).

La théorie générale des intensités absolues des transitions interdites et rendues permises par une perturbation vibrationnelle fut développée par Herzberg et Teller en 1933⁽⁸⁾. Ils ont montré comment une transition interdite par les règles de sélection électroniques devient permise si les propriétés de symétrie de la vibration normale perturbatrice sont telles que :

$$\Gamma_m \cdot \Gamma_n \cdot \Gamma_{\text{vibr.}} \subset \Gamma_x, \Gamma_y, \Gamma_z \quad (b)$$

où $\Gamma_{m,n,\text{vibr.}}$ sont les représentations irréductibles (dans le groupe de la symétrie moléculaire) des états électroniques m , n , et de la vibration normale perturbatrice ; $\Gamma_x, \dots$, sont les représentations des vecteurs de translations (dans le même groupe de symétrie).

Herzberg et Teller ont aussi montré comment l'intensité d'une telle transition peut être calculée si l'on connaît la forme des fonctions d'onde

(*) L'équation (a) comporte une approximation. L'onde de lumière plane monochromatique qui va induire la transition entre les états m et n est représentée par le vecteur

$$A = A_0 e\{\gamma e^{-2\pi i \nu t} + \gamma^* e^{2\pi i \nu t}\}$$

où $\gamma = e^{i\sigma r}$; e est un vecteur unitaire, qui représente la direction de polarisation de la lumière ; σ est le vecteur d'onde qui décrit la direction de propagation de la lumière. L'approximation dont on veut parler est la suivante :

Les dimensions d'une molécule sont normalement beaucoup plus petites que la longueur d'onde de la lumière et l'on écrit en conséquence :

$$\sigma \cdot r \ll 1 ; \quad \gamma \approx 1$$

Quand le moment dipolaire électrique de la transition est nul on peut rechercher une meilleure approximation :

$$\gamma \approx 1 + i(\sigma \cdot r_j)$$

et l'on obtient pour l'élément de matrice du moment de transition l'expression :

$$\vec{M}_{m,n} = \langle \psi_m | i \sum_j (\sigma \cdot r_j)(e \cdot \nabla_j) | \psi_n \rangle \quad (a')$$

Cette formule décrit les transitions dites dipolaires magnétiques ou quadripolaires électriques, dont l'intensité est, dans les meilleurs des cas, 10^6 fois plus faible que celle de la transition dipolaire électrique décrite par la formule (a).

électroniques de la molécule dans la configuration nucléaire d'équilibre. Cependant à l'époque on ne pouvait pas arriver à des résultats très quantitatifs car ces fonctions étaient mal connues. Par la suite grâce au développement des théories des Orbitales Moléculaires et autres méthodes pour le traitement des fonctions d'onde, des calculs d'intensité assez élaborés ont été faits.

Comme il fallait s'y attendre le benzène a été un des systèmes moléculaires des plus étudiés, dû certainement au fait d'une bonne connaissance expérimentale des transitions interdites par symétrie dans cette molécule. Ces transitions ont été étudiées dans le cadre conceptuel de la théorie H-T surtout par Craig⁽⁹⁾, Murrell et Pople⁽¹⁰⁾, Liehr⁽¹¹⁾ et Albrecht⁽¹²⁾.

La forme détaillée du calcul de Murrell et Pople et d'Albrecht généralisé a été donnée par ailleurs⁽¹³⁾. Ces méthodes consistent tout simplement à représenter les fonctions d'onde réelles (c'est-à-dire, pour une valeur quelconque des coordonnées nucléaires) par une combinaison de l'ensemble des fonctions orthonormales appartenant au système dans la configuration nucléaire d'équilibre. La forme de cette combinaison est donnée par la méthode des perturbations de premier ordre :

$$\psi_m(q, Q) = \psi_m(q, Q_0) + \sum_{s \neq m} \lambda_{ms}(q) \psi_s(q, Q_0) \quad (c)$$

Ces coefficients sont aussi obtenus par l'application de la même méthode de perturbations :

$$\lambda_{ms} = \frac{1}{E_m^{(0)} - E_s^{(0)}} \langle \psi_m(q, Q_0) | H' | \psi_s(q, Q_0) \rangle \quad (d)$$

où $E_m^{(0)}$ et $E_s^{(0)}$ sont les valeurs propres de l'état "perturbé" et d'un des états "perturbateurs" ; H' est l'hamiltonien de la perturbation vibrationnelle.

Ces coefficients mesurent la "proportion du mélange" de tous les états électroniques du système dans l'état perturbé par la vibration normale ; ils sont d'autant plus grands que le couplage est important entre les états en interaction, et d'autant plus faibles que leur différence en énergie est grande.

Après une manipulation convenable de ces hamiltoniens de perturbation⁽¹³⁾ on arrive à une expression pour le moment de transition entre le niveau de vibration ω de l'état électronique m et le niveau v de l'état n :

$$\vec{M}_{m\omega, nv} = \vec{M}_{m, n}^{(0)} \langle X_{m\omega}(Q) | X_{nv}(Q) \rangle + \sum_k \vec{M}_{mn, k}^{(1)} \langle X_{m\omega}(Q) | Q_k | X_{nv}(Q) \rangle. \quad (e)$$

Dans cette expression $\vec{M}_{m, n}^{(0)}$ est le moment de transition à l'approximation zéro donné par la formule (a), et le facteur qui l'accompagne se nomme communément "facteur de Franck-Condon", ou de "recouvrement vibrationnel", X étant la fonction d'onde vibrationnelle. Ce premier terme est donc nul pour une transition interdite, dont l'intensité doit être cherchée dans le second terme de l'équation (e) où :

$$\vec{M}_{mn, k}^{(1)} = \sum_{k \neq m} \vec{M}_{mk}^{(0)} \cdot \lambda'_{mk} + \sum_{k \neq n} \vec{M}_{nk}^{(0)} \cdot \lambda'_{nk} \quad (f) (*)$$

et qui mesure donc le degré de couplage entre les deux états électroniques impliqués dans la transition et tous les autres états de la molécule ; Q_k représente le mode normal de vibration à l'origine de la perturbation.

Il faut bien souligner que la théorie H-T ne sort pas de l'approximation B-O et qu'il ne faut pas la confondre avec les mélanges dits "vibroniques". Dans une note R. Lefebvre⁽¹⁴⁾ a exprimé de façon rigoureuse la forme des corrections H-T et vibronique, en montrant que les deux effets sont distincts ; l'effet vibronique résulte d'un défaut de l'approximation usuelle de B-O, mais tous les deux (H-T et vibron.) ont la même origine, à savoir l'adiabaticité des fonctions d'onde électroniques. De la comparaison des deux corrections, il ressort que les règles de sélection sont les mêmes, et le rapport :

$$\frac{C_{H-T}}{C_{vib.}} = \frac{\text{Energie d'excitation électronique}}{\text{Energie d'excitation vibrationnelle}}$$

(*) Dans cette expression, nous employons λ' pour les différencier des λ de l'équation (d) ; en effet

$$\lambda' = \frac{\langle \psi_m | H'_k(q) | \psi_k \rangle}{E_m^{(0)} - E_k^{(0)}} ; \quad (g)$$

ici $H'_k(q)$ ne dépend plus (comme il est le cas en (d) des coordonnées nucléaires car

$$H'(q, Q) = \sum_k H'_k(q) \cdot Q_k \quad (h)$$

On voit qu'en général la correction de Herzberg-Teller (C_{H-T}) est beaucoup plus grande que la correction vibronique ($C_{vib.}$).

2.2.- LES TRANSITIONS INTERDITES PAR CHANGEMENT DE MULTIPLICITE ET LE COUPLAGE SPIN-ORbite

Il avait été suggéré⁽¹⁵⁾ que les transitions T_1-S_0 pourraient être du type dipolaire magnétique ou quadripolaire électrique (voir plus haut). Cependant le caractère dipolaire électrique semble bien établi⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾.

Dans un état de "spin pur" le moment angulaire de spin est indépendant du temps et cette invariance fait que le rayonnement électromagnétique ne peut pas induire de transitions avec changement de multiplicité. Cependant il peut y avoir interaction entre le moment magnétique dû au mouvement relatif du noyau et le moment magnétique résultant du spin de l'électron. Par effet de cette perturbation le moment angulaire de spin n'est plus indépendant du temps. Ce qui est invariant maintenant c'est le moment angulaire total. A cause donc de cette interaction on n'a plus d'états de spin pur, mais un état quelconque de multiplicité donnée est mélangé à d'autres états de différente multiplicité, la proportion dans le mélange étant donnée par la force du couplage. En général il est faible et, par conséquent la force d'oscillateur de ces transitions interdites par spin est très faible.

La théorie générale du couplage spin-orbite, développée pour les atomes, peut être étendue aussi aux molécules, mais la formulation détaillée ne peut pas s'y appliquer étant donné que l'hypothèse de base du calcul est l'exigence d'un champ de forces à symétrie sphérique. Cependant McClure tourne la difficulté et pour la première fois on étudie les propriétés de l'opérateur du couplage spin-orbite pour une molécule polyatomique hypothétique, où tous les noyaux seraient condensés en un seul point : on a donc un système d'électrons soumis à un potentiel sphérique⁽¹⁸⁾. L'interaction entre le mouvement orbitale et celui du spin peut être écrit

$$H' = \frac{1}{2m^2 C^2} \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^n r_{ik}^{-1} \frac{\partial V(r_{ik})}{\partial r_{ik}} (\ell_{xi} \cdot S_{xi} + \ell_{yi} \cdot S_{yi} + \dots) ; \quad (i)$$

où N est le nombre total des noyaux et n, tous les électrons, r_{ik} étant la distance entre l'ième électron et ce noyau hypothétique ; V est le potentiel d'interaction entre électrons i et noyaux k ; ℓ et S sont les opérateurs

moment angulaire et de spin respectivement. L'expression (i) peut s'écrire :

$$H' = \sum_{i=1}^N A_i (\ell_{xi} \cdot S_{xi} + \dots) ; \quad A_i = \frac{1}{2m^2 c^2} \sum_{k=1}^N \frac{1}{r_{ik}} \frac{\partial V(r_{ik})}{\partial r_{ik}} ; \quad (j)$$

et pour la composante selon l'axe x :

$$H'_x = \sum_{i=1}^n A_i \ell_{xi} \cdot S_{xi} \quad (k)$$

Maintenant cet Hamiltonien d'interaction peut être séparé en deux composantes, dont les facteurs d'orbite et de spin sont ou bien symétriques, ou bien antisymétriques par rapport à l'opération de permutation des électrons :

$$H'_x = \frac{1}{2n} \sum_{i,j}^n \sum_{i,j}^n (A_i \ell_{xi} + A_j \ell_{xj}) (S_{xi} + S_{xj}) \quad (l)$$

$$+ \frac{1}{2n} \sum_{i,j}^n \sum_{i,j}^n (A_i \ell_{xi} - A_j \ell_{xj}) (S_{xi} - S_{xj}) .$$

Le premier terme (symétrique) à droite de l'équation (l) préserve la multiplicité et conduit à l'éclatement (levée de dégénérescence) de l'état triplet ; le second terme (antisymétrique) "mélange" les états singulets et triplets.

Ensuite on suppose que les fonctions d'onde totales peuvent être écrites sous la forme de produits des fonctions d'onde orbitales et de spin et l'on considère seulement les règles de sélection pour la partie orbitale. Sur cette partie c'est seulement les opérateurs orbitales $A_i \ell_{xi} \pm A_j \ell_{xj}$ qui agissent ; les coefficients $A_{i(j)}$ sont exclusivement fonctions des $r_{i(j)}$ et ils restent donc invariants sous toutes les opérations de symétrie. On a alors seulement besoin de rechercher les propriétés de transformation des opérations moments angulaires ℓ_x , ℓ_y et ℓ_z . L'analyse montre que ces opérateurs transforment comme des rotations autour des axes cartésiens (R_x , R_y et R_z). Une des propriétés de la rotation est celle d'être invariante par rapport à l'inversion et, comme la partie spatiale de l'opérateur du couplage spin-orbite est toujours gerade, on a la règle de sélection suivante :

$$[I] \quad g \leftrightarrow g ; \quad u \leftrightarrow u ; \quad g \not\leftrightarrow u ;$$

c'est-à-dire que le couplage S-O ne mélange pas des états dont les fonctions

d'onde ont une parité différente.

Pour que les deux états électroniques, dont les fonctions d'onde sont ψ_S et ψ_T , soient mélangés par le couplage S-O, il faut satisfaire la condition :

$$[II] \quad \Gamma_{\psi_S} \cdot \Gamma_H \cdot \Gamma_{\psi_T} \subset \Gamma_A \quad ;$$

où Γ_A est la représentation irréductible totalement symétrique dans le groupe de symétrie considéré ; $\Gamma_H = \Gamma(R_x, R_y, R_z)$.

Malgré les approximations de la méthode (*) les règles de sélection trouvées par McClure⁽¹⁸⁾ sont correctes pour les transitions Singulet-Triplet.

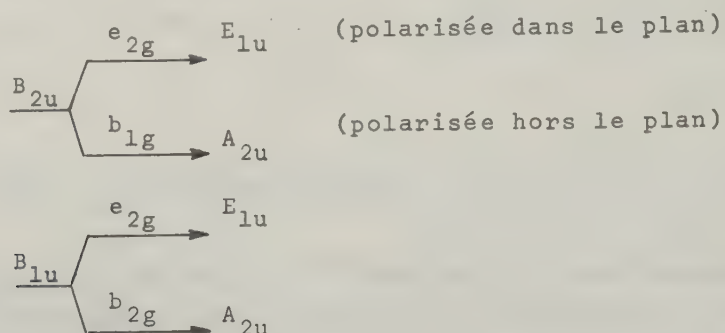
3.- LA TRANSITION VERS 2600 Å

Victor Henri⁽³⁾ mesure l'absorption dans cette région et montre qu'elle est composée principalement par deux systèmes de bandes ; l'un, où les bandes sont séparées entre elles par environ 920 cm⁻¹ ; l'autre, où elles sont séparées de 160 cm⁻¹. Cette faible fréquence reste un grand mystère jusqu'au moment où Kistiakowsky et Salomon⁽²¹⁾, par des études de l'intensité des bandes en fonction de la température, montrent qu'il s'agit des bandes chaudes, des séquences (1-1, 2-2, ...) de la vibration $\nu_{16}(e_{2u})$. La même année Sklar⁽²²⁾ identifie la transition comme étant celle entre l'état fondamental et le premier état singulet : ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$, reconnaît son caractère interdit par symétrie (le travail de Herzberg et Teller⁽⁸⁾ est déjà publié), mais il se trouve dans le choix de la vibration perturbatrice (il propose la vibration ν_9 , de déformation C-H), cependant il montre correctement qu'elle doit avoir la symétrie e_{2g} . Ce n'est que deux ans plus tard que, Sponer et al.⁽²³⁾, en faisant l'analyse détaillée des spectres de Radle et Beck⁽²⁴⁾, établissent l'activité de ν_6 , vibration de déformation C-C (520 cm⁻¹ à l'état excité ; 608 cm⁻¹ à l'état de base), responsable de la plus grosse partie de l'intensité de la transition. Le travail monumental d'Ingold et coll.⁽²⁵⁾ vient ensuite, où le caractère "interdit" de la transition et l'activité de ν_6 sont confirmés sans ambiguïté.

Mais la symétrie de l'état excité reste à établir définitivement ; en effet l'analyse vibrationnelle est compatible avec une symétrie B_{2u} et B_{1u}

(*) Pour une discussion approfondie du problème voir le très intéressant livre de McGlynn et al⁽¹⁹⁾. Voir aussi Hameka⁽²⁰⁾.

en même temps pour l'état singulet excité. Dans le groupe de symétrie D_{6h} les seuls états permis sont $E_{1u}(x,y)$ et $A_{2u}(z)$ et la perturbation vibrationnelle

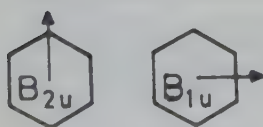


est dans les deux états e_{2g} pour les bandes perpendiculaires (polarisées dans le plan de la molécule). Cependant il a été montré que la classe B_{1g} ne contribue pas au nombre total des vibrations chez le benzène (voir Chap.I) ; donc l'étude de la transition en lumière polarisée doit nous renseigner sur la symétrie de l'état fluorescent. L'absence de bandes parallèles dans le spectre est un signe dans la direction de B_{2u} , mais ce n'est pas définitif, car la raison pourrait en être purement accidentelle (facteurs Franck-Condon nuls). L'analyse rotationnelle des bandes ne peut pas non plus lever le doute, car dans les deux attributions il s'agit des bandes à symétrie vibronique E_{1u} .

Le problème a été abordé par trois voies différentes (pour une discussion détaillée, voir Dunn, réf.2, Chap.I) :

1) Par l'étude de la transition dans le cristal ; les études théoriques ⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ montrent que la seule différence entre B_{2u} et B_{1u} réside dans la grandeur de l'éclatement de Davydov.

2) Par l'étude de la transition en lumière polarisée d'un dérivé monosubstitué du benzène à symétrie C_{2v} . En effet, le moment de transition (toujours dans le plan) est différemment orienté dans les deux cas (voir fig.3) et on peut démontrer que cette orientation persiste dans le dérivé monosubstitué.



L'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans ces deux voies ⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾ penche vers l'attribution B_{2u} .

3) La troisième est celle du calcul des intensités vibroniques dans le spectre. Craig ⁽⁹⁾, Murrell et

Fig.3-Direction du moment de transition

Pople⁽¹⁰⁾ et surtout Albrecht⁽¹²⁾ se sont attachés à calculer, dans le cadre formel de la théorie d'Herzberg-Teller⁽⁸⁾, quel est, parmi les quatre modes normaux de vibration de la classe E_{2g} , le plus actif pour rendre permise une transition interdite S_n-S_0 dans le benzène. Au moins qualitativement tous les auteurs sont du même avis : dans une transition $B_{2u}-A_{1g}$, c'est le mode ν_6 de loin le plus actif ; dans une transition $B_{1u}-A_{1g}$, c'est le mode ν_8 le plus actif. Nos résultats expérimentaux⁽³¹⁾ sont aussi qualitativement en bon accord avec ces prévisions théoriques (nous verrons plus loin, lors des analyses des spectres de fluorescence et de phosphorescence du benzène et de ses dérivés isotopiques, que lorsqu'on rentre dans le détail, l'accord entre nos résultats expérimentaux et les résultats des calculs d'Albrecht est beaucoup moins bon).

En conclusion nous pouvons dire que très certainement le premier état singulet du benzène possède la symétrie B_{2u} et, après l'analyse de la rotation d'une des bandes de l'absorption à 2600 Å dans la vapeur à grande résolution⁽³²⁾, que la molécule est parfaitement plane et hexagonale à l'état fluorescent.

4.- LA TRANSITION VERS 3400 Å

Dans le benzène la luminescence de longue durée de vie fut déjà observée par Kowalski⁽³³⁾ en 1911 (dans la première partie de ce mémoire, Chap. IV, on a déjà discuté de la question de l'attribution des bandes d'absorption du benzène vapeur sous pression d'oxygène, dans la même région spectrale).

On connaît bien les travaux de Terenin⁽³⁴⁾ et de Lewis et Kasha⁽³⁵⁾ concernant l'attribution de l'état phosphorescent à l'état triplet le plus bas de la molécule et la confirmation de cette hypothèse par les études d'Evans⁽³⁶⁾ sur la décroissance du paramagnétisme des solutions phosphorescentes, et surtout par Hutchison et Mangum⁽³⁷⁾, qui rapportent, pour la première fois, le spectre RPE d'une molécule à l'état phosphorescent.

Il s'agit donc pour le benzène de la transition $T_1 \rightarrow S_0$ interdite par spin. D'un autre côté la structure du spectre⁽³⁸⁾⁽³¹⁾ montre toutes les caractéristiques (bande 0,0 d'intensité quasi-nulle, forte activité des vibrations non-totalement symétriques, etc.) d'une transition aussi interdite par symétrie.

Les calculs théoriques⁽³⁹⁾⁽⁴⁰⁾ montrent que l'état triplet le plus bas, dans l'hypothèse d'un benzène toujours hexagonal, devait appartenir à la représentation B_{1u} . Cependant, dans la première analyse du spectre de phosphorescence, Shull⁽³⁸⁾ montre que l'émission présente une structure vibration-

nelle (activité des modes e_{2g} et b_{2g}) caractéristique d'une transition $B_{1u} \rightarrow A_{1g}$; de là il conclut que l'état singulet perturbateur a un caractère B_{1u} ; la symétrie de l'état T_1 doit donc être B_{2u} . Les règles de sélection pour l'interaction spin-orbite dérivées par McClure (voir ce chapitre, sect. 2.2) semblent confirmer cette attribution. Mais plus tard Craig⁽⁴¹⁾ montre comment l'activité des vibrations b_{2g} est compatible, en appliquant les mêmes règles de sélection, avec une symétrie B_{1u} et B_{2u} à la fois, pour l'état T_1 .

Après une abondante littérature, le sujet commence à s'éclaircir grâce aux travaux de Moffitt⁽⁴²⁾ et Liehr⁽⁴³⁾. Les idées de Moffitt concernant une perturbation paire ou impaire mono-électronique mélangeant l'état B_{2u} avec une composante de l'état permis E_{1u} , et l'état B_{1u} avec l'autre composante, ont été généralisées par Murrell et Pople⁽¹⁰⁾ et Albrecht⁽¹²⁾ en considérant qu'une telle perturbation peut être assimilée à une interaction vibrationnelle. Une vibration de valence C-C est une perturbation "impaire" et sera donc plus effective pour rendre permise la transition ${}^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$. C'est ce que l'on observe expérimentalement⁽³¹⁾ ($\nu_g \approx 1600 \text{ cm}^{-1}$), et nous avons conclu, un peu trop vite peut-être, que la représentation de l'état triplet est sans doute ${}^3B_{1u}$. Car dans ces calculs théoriques (dont on vient de parler), après tout, on ne parle que des états singulets, et ici nous sommes en présence d'une transition interdite à la fois par spin et par symétrie. L'ambiguïté remarquée par Craig⁽⁴¹⁾ subsiste encore : la transition présente bien une structure $B_{1u} \rightarrow A_{1g}$, mais il se peut très bien aussi qu'elle soit introduite par la perturbation spin-orbite !

Dans le développement du travail de Moffitt⁽⁴²⁾, Liehr⁽⁴³⁾ montre théoriquement qu'il doit y avoir une très forte interaction entre l'état ${}^3B_{1u}$ et l'état ${}^3E_{1u}$ (que la théorie place très près l'un de l'autre, $\sim 1 \text{ eV}$). Il en résulte un "effet pseudo-Jahn-Teller", c'est-à-dire que la molécule doit être instable sous l'effet d'une vibration non-totalement symétrique, autrement dit, l'énergie potentielle de la molécule n'est pas minimum pour la position d'équilibre dans le modèle hexagonal. La configuration la plus stable pour la molécule à l'état T, ne serait donc plus l'hexagonale, mais de symétrie inférieure.

Van der Waals et coll.⁽⁴⁴⁾ croit trouver une confirmation expérimentale de ces résultats théoriques dans l'interprétation de leur spectre en RPE dans la région $\Delta m = 2$, du C_6D_6 dans une matrice vitreuse à basse température : ils observent seulement une raie ; la théorie en prévoit deux pour une molécule à symétrie trigonale ; de ces résultats ils prédisent une structure quinoïde pour

la molécule à l'état triplet.

Ces conclusions sont cependant critiquées par Leach et Lopez-Delgado⁽³¹⁾ sur la base de l'analyse comparée de la fluorescence et la phosphorescence du C_6H_6 et C_6D_6 en solution polycristalline dans le cyclohexane à basse température où l'on avançait la thèse que la distortion, réellement observée dans ces conditions expérimentales, devait être attribuée à un effet purement extrinsèque (effet de matrice), puisque le même effet de distortion était déduit pour l'état $^1B_{2u}$ à partir de l'analyse de la fluorescence ; or, la symétrie hexagonale de cet état n'est pas en question.

En récapitulant voici donc les deux questions que l'on se pose à propos de cette transition $T_1 \rightarrow S_0$ du benzène :

1) La représentation de l'état T_1 est-elle $^3B_{1u}$ ou $^3B_{2u}$? Transition interdite par symétrie et par spin la symétrie ne peut pas être déduite de la seule analyse vibronique du spectre. Pour surmonter cette difficulté il faut connaître la polarisation des transitions vibroniques individuelles et analyser en détail le mécanisme de la perturbation totale vibro-spin-orbitale.

2) La géométrie de l'état T_1 est-elle hexagonale ? Il faut donc chercher s'il existe de l'évidence expérimentale d'un défaut de l'approximation B-O aux niveaux $^3B_{1u} - ^3E_{1u}$ (effet pseudo-Jahn-Teller).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E.HUCKEL, Z.Physik, 10, 204 (1931)
- (2) M.GOEPPERT-MAYER, A.L.SKLAR, J.Chem.Phys., 6, 645 (1938)
- (3) V.HENRI, J.de Phys., 3, 181 (1922)
- (4) STARK, LIPP, Z.Phys.Chem., 86, 362 (1913)
- (5) E.CARR, H.STUCKLEN, J.Chem.Phys., 4, 760 (1936)
- (6) W.C.PRICE, R.W.WOOD, J.Chem.Phys., 3, 439 (1935)
- (7) 20^{ème} Réunion de la Société de Chimie Physique, Thiais, Mai (1969)
- (8) G.HERZBERG, E.TELLER, Z.Physik.Chem., B21, 410 (1933)
- (9) D.P.CRAIG, J.Chem.Soc., 1950, 59
- (10) J.N.MURRELL, J.A.POPLE, Proc.Phys.Soc. (London), A69, 245 (1956)
- (11) A.D.LIEHR, Z.Naturforsch., 13a, 596 (1958)
- (12) A.C.ALBRECHT, J.Chem.Phys., 33, 156 (1960) ; *ibid*, 33, 169 (1960)
- (13) L.WATMANN-GRAJCAR, Thèses, Paris (1967)
- (14) R.LEFEBVRE, rapports internes du Laboratoire de Photophysique Moléculaire (1969)
- (15) G.PORTER, M.W.WINDSOR, Disc.Farad.Soc., 17, 178 (1954)
- (16) S.I.WEISSMAN, D.LIPKIN, J.Am.Chem.Soc., 64, 1916 (1942)
- (17) G.HERZBERG, Disc.Farad.Soc., 35, 7, 235 (1963)
- (18) D.S.McCLURE, J.Chem.Phys., 17, 665 (1949)
- (19) S.P.McGLYNN, T.ASUMI, M.KINOSHITA, "Molec.Spectrosc.of the Triplet State". Ed. Prentice-Hall (N.J.) (1969)
- (20) H.F.HAMEKA, in "The Triplet State", Cambridge University Press (1967) p.1
- (21) G.B.KISTIAKOWSKY, A.K.SALOMON, J.Chem.Phys., 5, 609 (1937)
- (22) A.L.SKLAR, Rev.Mod.Phys., 14, 232 (1937)
- (23) H.SPONER, G.NORDHEIM, A.SKLAR, E.TELLER, J.Chem.Phys., 7, 207 (1939)
- (24) W.F.RADLE, C.A.BECK, J.Chem.Phys., 8, 507 (1940)

- (25) C.K.INGOLD et coll., J.Chem.Soc., 1948, 406
 - (26) A.S.DAVYDOV, Zhur.eksp.teor.Fiz., 18, 210 (1948)
 - (27) D.FOX, O.SCHNEPP, J.Chem.Phys., 23, 767 (1942)
 - (28) W.L.BRONDE, W.S.MEDVEDEV, A.F.PRIKHOTJKO, J.Exp.Theoret.Phys. (URSS), 21, 665 (1951)
 - (29) G.W.ROBINSON, J.Mol.Spectr., 6, 58 (1961)
 - (30) S.H.WOLLMAN, J.Chem.Phys., 14, 123 (1946)
 - (31) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, J.Chim.Phys., 61, 1636 (1964)
 - (32) J.H.CALLOMON, T.M.DUNN, I.M.MILLS, Phil.Trans.Roy.Soc. (London), 259A, 499 (1966)
 - (33) J.de KOWALSKI, Physik.Z., 12, 956 (1911)
 - (34) A.TERENIN, Acta Physicochim (URSS), 18, 210 (1943)
 - (35) G.N.LEWIS, M.KASHA, J.Am.Chem.Soc., 66, 2100 (1944)
 - (36) D.F.EVANS, Nature, 176, 777 (1955)
 - (37) C.A.HUTCHISON, Jr., B.W.MANGUM, J.Chem.Phys., 29, 952 (1958)
 - (38) H.SHULL, J.Chem.Phys., 17, 295 (1949)
 - (39) D.R.KEARNS, J.Chem.Phys., 36, 1608 (1962)
 - (40) N.S.HAM, K.RUEDENBERG, J.Chem.Phys., 25, 1,13 (1956)
 - (41) D.P.CRAIG, J.Chem.Phys., 18, 236 (1950)
 - (42) W.MOFFITT, J.Chem.Phys., 22, 320 (1954)
 - (43) A.D.LIEHR, Z.Naturforsch., 16a, 641 (1961)
 - (44) M.S.de GROOT, J.H.Van der WAALS, Mol.Phys., 6, 545 (1963)
-

C H A P I T R E I I I

ANALYSE DES SPECTRES DE LUMINESCENCE : NOTES ET COMMENTAIRES

1.- INTRODUCTION

Les spectres de luminescence de C_6H_6 et C_6D_6 ont été pris à grande et moyenne dispersion (spectrographe Reosc et Hilger Medium, voir Chap.I, 1^{ère} partie). Un soin spécial a été porté à l'analyse des spectres de ces deux espèces moléculaires. Les autres espèces isotopiques ont été étudiées dans des spectres pris à moyenne dispersion (H.M.) seulement.

Nous avons employé une méthode d'analyse qui pourrait être qualifiée d'itérative. Pour l'attribution des bandes il fallait avoir des critères de structure des spectres d'une part, et de l'autre, des données en fréquences pour les 270 modes normaux de vibration des dix espèces à l'étude. Les critères de structure sont une conséquence de l'analyse ; les données en fréquence étaient souvent contradictoires dans la littérature, elles doivent donc aussi sortir de l'analyse ; et pour compliquer davantage la situation, dans nos échantillons la présence en proportions variables d'autres espèces isotopiques était inévitable. Pour rompre le cercle nous avons procédé de la façon suivante :

1) On analyse en bloc les transitions les plus intenses dans tous les spectres. De cette façon on peut déjà avoir un indice (la fréquence absolue des bandes) pour détecter la présence des impuretés isotopiques. En même temps on établit à l'aide de la théorie des groupes un premier ensemble de règles de sélection et l'effet de la substitution isotopique sur les deux transitions (fluorescence et phosphorescence).

2) L'analyse des deux espèces extrêmes de la suite (C_6H_6 et C_6D_6) est poussée plus loin. On a alors deux ensembles provisoires de fréquences de vibration qui vont être employées dans l'application de la règle de Redlich-Teller (voir Chap.I, seconde partie). Une première structure (activité de modes et combinaisons de modes) des deux transitions est ébauchée.

3) Les spectres de C_6H_5D sont ensuite analysés en détail ; les bandes

moins intenses de l'impureté la plus commune (C_6H_6) sont détectées ; un premier ensemble de fréquences de vibration est établi et testé par la règle R-T ; des modifications sont introduites dans la structure (trouvée dans la première analyse) et dans les attributions en fréquences (trouvées dans la littérature).

4) On recommence l'analyse de C_6H_6 et C_6D_6 , et nous revenons au C_6H_5D , suivant le même procédé.

5) On passe à l'analyse d'une des espèces dideutérées et on opère comme pour le monodeutééré en détectant cette fois-ci les impuretés de D_1 et D_0 ; de nouvelles modifications dans la structure et les fréquences de vibration.

6) On revient au C_6H_5D et C_6H_6 où les possibles bandes provenant de l'espèce dideutérée sont détectées. On teste les nouvelles corrections de structure et on établit de nouveaux ensembles de fréquences.

Et ainsi de suite jusqu'à la dernière espèce. Ce jeu fini et un ensemble de critères établi, on recommence à nouveau comme auparavant, et ceci un nombre suffisant de fois jusqu'à ce que les critères établis soient satisfait partout. Le jeu complet prend beaucoup de temps.

Les critères d'analyse ont été les suivants :

1^{er} critère : Les règles de sélection de symétrie sont respectées.

2^{ème} critère : Le couplage spin-orbite ne modifie pas la structure de vibration ; c'est-à-dire qu'en phosphorescence, pour établir les règles de sélection on ne tient compte que de la symétrie orbitale.

3^{ème} critère : La structure des spectres est homogène en première approximation pour toutes les espèces étudiées. Les écarts à cette homogénéité suivent des règles simples.

4^{ème} critère : Chaque transition vibronique est l'origine d'une progression construite sur la base de ν_1 , avec une distribution d'intensité parmi les membres de cette progression ou décroissance monotone : c'est la distribution "normale". Si un des membres supérieurs de la progression présente une intensité plus élevée que les précédents c'est l'indication qu'une nouvelle progression démarre à ce niveau. Cependant certaines progressions, où des modes de vibration hors le plan (notamment ν_{17}) rentrent en combinaison, montrent une distribution "anormale".

5^{ème} critère : Certaines structures sont expliquées comme la manifestation des interactions de type Fermi entre les niveaux de vibration. Il est

supposé que parmi les deux membres de l'éclatement l'"emprunteur" est le moins intense : c'est la distribution "normale" d'intensité. Une distribution anormale suppose le démarrage de nouvelles progressions à ce niveau.

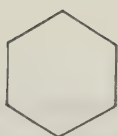
Ces critères, nous insistons, sont en même temps des résultats des analyses. Pour trouver une cohérence de nos analyses nous avons été obligés de changer les fréquences d'un grand nombre de vibrations fondamentales, surtout dans les dérivés isotopiques à symétrie inférieure à D_{6h} . Ceci n'a rien d'étonnant car jusqu'ici ces fréquences avaient été attribuées à partir des données expérimentales tirées des spectres IR et Raman dans des phases condensées et le choix des fréquences dans ces conditions expérimentales pour une classe de symétrie donnée, est entaché d'une grande ambiguïté ; nous verrons par la suite comment, dans notre travail, parce que les règles de sélection sont beaucoup plus strictes, le choix devient plus limité, et, par conséquent, les risques d'erreur d'attribution s'amoindrissent.

Quant à la présentation des analyses, nous donnons le n° de la bande, la fréquence absolue et la différence de fréquence entre celle de la bande en question et celle de la bande attribuée à l'origine électronique de la transition ; cette valeur est considérée ensuite comme une fréquence de vibration (fondamentale ou combinée) et analysée comme telle ; nous ne pensons pas qu'il y ait besoin d'indiquer chaque fois qu'il s'agit réellement de $[0,0]^{\pm} \nu_x$. Ensuite nous donnons les attributions sous forme de sommes de nombres qui correspondent à l'"étiquette" de chaque vibration : à la fin de chaque analyse nous indiquons dans un tableau la fréquence à inscrire à chaque "étiquette". Cette numérotation des vibrations des benzènes est actuellement la plus utilisée. Nous ne donnons pas les valeurs de $\Delta = \nu_{\text{calc.}} - \nu_{\text{mes.}}$ pour ne pas encombrer les analyses. A chaque cas on peut facilement les déterminer à l'aide des tableaux de fréquences de vibration.

Nous pensons que cette forme de présenter les attributions devrait se généraliser, car elle permet de savoir tout de suite quelles sont les vibrations qui rentrent en combinaisons pour une bande donnée. Très souvent dans la littérature, on trouve des analyses où les attributions sont présentées sous la forme des additions (ou soustractions) d'un grand nombre de chiffres complexes (surtout quand "ils" tiennent compte explicitement, comme il est très souvent le cas, des anharmonicités des vibrations), ce qui les rendent parfois impénétrables.

Dans la dernière colonne la symétrie totale de vibration ; il est bien évident que nous ne donnons pas toutes les symétries possibles, surtout quand on a le produit de plusieurs représentations dégénérées ; nous indiquons à chaque fois celles qui nous semblent être les plus significatives. Pour les dérivés à symétrie inférieure à l'hexagonale une autre colonne est ajoutée où l'on exprime la corrélation avec le groupe D_{6h} .

Dans notre présentation nous ne donnons pas les intensités relatives de chaque bande car nous considérons que leurs estimations sur cliché photographique ou tracé densitométrique ont un caractère trop subjectif ; en conséquence nous présentons pour chaque espèce moléculaire étudiée la photographie des spectres ainsi que les enregistrements densitométriques où chaque bande mesurée est pointée, et il y a correspondance entre ce pointage et la numérotation de la colonne N des analyses correspondantes. La fidélité de ces documents graphiques est remarquable et il faut remercier M.J.Lefèvre, technicien du CNRS en poste dans notre laboratoire.



1. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU C_6H_6
(PLANCHES I ET II)

$D_0 (D_{6h})$

$N^{(1)}$	$\nu (cm^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$r_{D_{6h}}^{(2)}$
1	37.713	0,0	[0,0]	a_{1g}
2	.194	519	$6(HTT)^{(3)}$	e_{2g}
3	.175	539	?	
4	.160	553	?	
5	.138	573	?	
6	.106	608	6	e_{2g}
6'	.066	648	$6(S)^{(6)}$	e_{2g}
7	36.960	753	$6+16-16',^{(4)}$	e_{2g}
8	.909	804	2×16	a_{1g}, e_{2g}
9	.867	847	$10^{(4')}$	e_{1g}
10	.722	991	1	a_{1g}
11 ⁽⁵⁾	.682	1.031	18?	e_{1u}
12	.636	1.077	$11+16$	e_{2g}
13 ⁽⁵⁾	.603	1.110	15?	b_{2u}
14 ⁽⁵⁾	.565	1.149	?	
15	.540	1.173	9	e_{2g}
16 ⁽⁵⁾	.496	1.218	2×6	a_{1g}, e_{2g}
17 ⁽⁵⁾	.457	1.256	?	
18 ⁽⁵⁾	.405	1.308	$6+4?$	e_{1g}
19 ⁽⁵⁾	.362	1.352	$2 \times 11?$	a_{1g}
20 ⁽⁵⁾	.346	1.367	$16+17$	a_{1g}, e_{2g}
21	.304	1.410	$6+2 \times 16$ 2×4	e_{2g} a_{1g}
22	.166	1.547	$4+10$	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
23 ⁽⁵⁾	36.141	1.572	?	
24	.128	1.586	8 ⁽⁷⁾	e_{2g}
25	.109	1.605	6+1 ⁽⁷⁾	e_{2g}
26	.071	1.642	(S) ⁽⁶⁾ 11+17	e_{2g}
27 ⁽⁵⁾	.059	1.655	?	
28 ⁽⁵⁾	.038	1.675	?	
29	.020	1.693	2x10 ⁽⁹⁾	a_{1g}, e_{2g}
30	35.981	1.732	8+16-16' ⁽⁴⁾	e_{2g}
31	.964	1.750	6+16-16'+1 ⁽⁴⁾	
32	.915	1.798	2x16+1	a_{1g}, e_{2g}
33	.890	1.823	6+2x6 ⁽⁸⁾	e_{2g}
34	.878	1.835	10+5 ⁽⁹⁾ 10+1	e_{2g} e_{1g}
35	.782	1.931	2x17 ⁽⁹⁾	a_{1g}, e_{2g}
36	.753	1.961	6+2x11	e_{2g}
37	.733	1.981	1+1 9+2x16 ^(10')	a_{1g} e_{2g}
38	.705	2.009	6+2x4	e_{2g}
39 ⁽⁵⁾	.647	2.066	2x18?	a_{1g}, e_{2g}
40	.643	2.071	11+16+1	e_{2g}
41	.549	2.165	9+1 9+5 ⁽¹⁰⁾	e_{2g} e_{1g}
42	.497	2.216	2x15	a_{1g}
43	.416	2.297	6+2x10	e_{2g}
44 ⁽⁵⁾	.379	2.335	?	e_{2g}
45 ⁽⁵⁾	.371	2.343	?	
46	.355	2.358	2x9	a_{1g}, e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
47	35.324	2.389	$8+2 \times 16^{(7)}$ $9+2 \times 6^{(10')}$	e_{2g} e_{2g}
48	.305	2.408	$6+2 \times 16+1^{(7)}$	e_{2g}
49 ⁽⁵⁾	.227	2.486	$12+19?$	e_{2g}
50 ⁽⁵⁾	.191	2.523	$9+2 \times 11^{(10')}$	e_{2g}
51	.177	2.536	$4+10+1^{(11)}$ $6+2 \times 17^{(11)}$	e_{2g} e_{2g}
52 ⁽⁵⁾	.161	2.552	?	
53	.143	2.570	$8+1^{(7)}$ $9+2 \times 4^{(10')}$	e_{2g} e_{2g}
54 ⁽⁵⁾	.122	2.591	$6+2 \times 5$	e_{2g}
55	.116	2.597	$6+2 \times 1^{(7)}$	e_{2g}
56 ⁽⁵⁾	.096	2.617	?	
57	.083	2.630	$(S)^{(6)}$ $6+2 \times 12^{(11)}$	e_{2g} e_{2g}
58 ⁽⁵⁾	.063	2.651	?	
59 ⁽⁵⁾	.044	2.669	$6+2 \times 18$	e_{2g}
60	.030	2.683	$2 \times 10+1$	a_{1g}, e_{2g}
61	34.997	2.716	$8+16-16'+1^{(4)}$	e_{2g}
62	.969	2.744	$6+16-16'+2 \times 1^{(4)}$	e_{2g}
63	.923	2.790	$2 \times 16+2 \times 1^{(12)}$	a_{1g}, e_{2g}
64	.889	2.824	$10+5+1^{(13)}$ $6+2 \times 15^{(13)}$	e_{2g} e_{2g}
65 ⁽⁵⁾	.866	2.847	?	
66 ⁽⁵⁾	.850	2.863	$9+4+5?$	e_{2g}
67 ⁽⁵⁾	.843	2.870	$9+2 \times 10^{(10')}$	e_{2g}
68 ⁽⁵⁾	.811	2.902	$2 \times 6+4+5?$	a_{1g}, e_{2g}
69	.786	2.927	$2 \times 17+1^{(9)}$	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
70	34.775	2.938	$8+2 \times 11^{(7)}$	e_{2g}
71	.765	2.948	$6+2 \times 9$	e_{2g}
72	.756	2.957	$6+2 \times 11+1^{(7)}$	e_{2g}
73	.746	2.967	2×19	a_{1g}, e_{2g}
74	.729	2.984	$8+2 \times 4^{(7)}$	e_{2g}
75	.710	3.003	$6+2 \times 4+1^{(7)}$	e_{2g}
76 ⁽⁵⁾	.671	3.042	?	
77	.667	3.046	$2^{(14)}$	e_{2g}
78	.653	3.060	$7^{(14)}$	a_{1g}
79 ⁽⁵⁾	.619	3.094	$9+2 \times 17^{(10')}$	e_{2g}
80 ⁽⁵⁾	.581	3.132	$14+19^{(15) ?}$	e_{2g}
81	.560	3.153	$9+2 \times 1$ $9+2 \times 5^{(10') (16)}$	e_{2g} e_{2g}
82 ⁽⁵⁾	.507	3.206	$8+6+1^{(17)}$	a_{1g}, e_{2g}
83	.496	3.217	$2 \times 6+2 \times 1^{(17)}$	a_{1g}, e_{2g}
84	.477	3.236	$9+2 \times 18^{(10') (18)}$	e_{2g}
85	.472	3.241		
86	.438	3.275	$8+2 \times 10^{(7)}$	e_{2g}
87	.420	3.293	$6+2 \times 10+1^{(7)}$ $2 \times 14^{(19)}$	e_{2g} a_{1g}
88	.386	3.327	$2 \times 9+5^{(4')}$	e_{1g}
89	.381	3.332		
90	.366	3.347	$6+8+9^{(7) (20)}$	e_{2g}
91 ⁽⁵⁾	.335	3.378	$2 \times 6+1+9^{(7)}$	e_{2g}
92	.310	3.403	$8+2 \times 16+1^{(7)}$ $6+2 \times 16+2 \times 1^{(7)}$	e_{2g} e_{2g}
93	.296	3.417	$8+3 \times 6^{(7)}$	a_{1g}, e_{2g}
94	.282	3.431	$6+3 \times 6+1^{(7)}$	a_{1g}, e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
95	34.240	3.473	12+19+1?	e_{2g}
96 ⁽⁵⁾	.213	3.500	?	
97	.200	3.513	8+2x17 ⁽⁷⁾	e_{2g}
98	.189	3.524	10+4+2x1	e_{2g}
99	.181	3.532	6+2x17+1 ⁽⁷⁾	e_{2g}
100	.159	3.554	8+2x1 ⁽⁷⁾	e_{2g}
101 ⁽⁵⁾	.133	3.580	6+2x19	e_{2g}
102	.126	3.587	6+3x1 ⁽⁷⁾	e_{2g}
103	.112	3.601	8+2x12 ⁽⁷⁾	e_{2g}
104	.092	3.621	6+2x12+1 ⁽⁷⁾	e_{2g}
105	.041	3.672	6+2 ⁽²¹⁾ 2x10+2x1	e_{1g} a_{1g}
106	.014	3.699	8+16-16'+2x1 ⁽⁴⁾ 9+18+19(21')	e_{2g} e_{2g}
107	33.994	3.719	?	
108	.976	3.737	6+16-16'+3x1 ⁽⁴⁾	e_{2g}
109	.955	3.758	7+4?	e_{1g}
110	.950	3.763	6+1+9+5	e_{1g}
111	.932	3.781	2x16+3x1	a_{1g}, e_{2g}
112	.921	3.792	8+2x15 ⁽⁷⁾ (13)	e_{2g}
113	.901	3.812	6+2x15+1 ⁽⁷⁾	e_{2g}
114	.891	3.822	10+5+2x1	e_{2g}
115 ⁽⁵⁾	.872	3.841	?	
116	.858	3.855	9+4+5+1 9+2x5+4	e_{2g} e_{1g}
117 ⁽⁵⁾	.832	3.881	?	
118	.806	3.907	6+2x14 ⁽²²⁾ 2x17+2x1	e_{2g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
119 ⁽⁵⁾	33.790	3.923	?	
120	.778	3.935	8+2x9 ⁽²⁴⁾	e _{2g}
121	.765	3.948	6+2x11+2x1	e _{2g}
122	.747	3.966	8+2x4+1 ⁽⁷⁾	e _{2g}
123 ⁽⁵⁾	.734	3.979	?	
124	.720	3.993	6+2x4+2x1 ⁽⁷⁾	e _{2g}
125 ⁽⁵⁾	.712	4.001	?	
126 ⁽⁵⁾	.686	4.027	8+4x7	e _{2g}
127	.679	4.034	7+1 ^(23')	e _{2g}
128	.663	4.050	2+1 ^(23')	a _{1g}
129	.633	4.080	13+18 ⁽²³⁾	e _{2g}
130	.621	4.092	9+2x17+1	e _{2g}
131	.595	4.118	14+19+1	e _{2g}
132	.572	4.141	9+2x5+1	e _{2g}
133 ⁽⁵⁾	.553	4.160	2x8+1 ⁽⁷⁾	a _{1g} , e _{2g}
134	.509	4.204	2x6+3x1 ⁽⁷⁾	a _{1g} , e _{2g}
135	.491	4.222	9+2x18+1	e _{2g}
136	.485	4.228		
137	.457	4.256	8+2x10+1 ⁽⁷⁾	e _{2g}
138 ⁽⁵⁾	.451	4.262	?	
139	.430	4.283	6+2x10+2x1 ⁽⁷⁾ 2x14 ⁽¹⁹⁾	e _{2g} a _{1g}
140	.396	4.317	2x9+5+1 2x9+2x5	e _{2g} a _{1g}
141	.379	4.334	2x8+9 ⁽⁷⁾	e _{2g}
142	.363	4.350	6+8+9+1 ⁽⁷⁾	e _{2g}
143 ⁽⁵⁾	.347	4.366	?	

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
144	33.341	4.372	$2 \times 6 + 2 \times 1 + 9^{(7)}$	e_{2g}
145	.315	4.398	$6 + 2 \times 16 + 3 \times 1$	e_{2g}
146	.302	4.411	$8 + 3 \times 6 + 1$	a_{1g}, e_{2g}
147 ⁽⁵⁾	.261	4.452	?	
148	.252	4.461	$12 + 19 + 2 \times 1?$	e_{2g}
149	.235	4.478		
150	.220	4.493	$8 + 2 \times 17 + 1^{(7)}$	e_{2g}
151 ⁽⁵⁾	.209	4.505	?	
152	.202	4.511	$10 + 4 + 3 \times 1$	e_{2g}
153	.193	4.520	$6 + 2 \times 17 + 2 \times 1^{(7)}$	e_{2g}
154 ⁽⁵⁾	.180	4.533	$13 + 19$	e_{2g}
155	.174	4.539	$8 + 3 \times 1^{(7)}$	e_{2g}
156 ⁽⁵⁾	.147	4.566	$6 + 2 \times 19 + 1?$	e_{2g}
157	.139	4.574	$6 + 4 \times 1^{(7)}$	e_{2g}
158	.108	4.605	$6 + 2 \times 12 + 2 \times 1$	e_{2g}
159	.056	4.657	$2 \times 10 + 3 \times 1$	a_{1g}, e_{2g}
160	.053	4.660	$6 + 2 + 1$	e_{2g}
161 ⁽⁵⁾	.029	4.684	$8 + 16 - 16' + 3 \times 1^{(4)}$	e_{2g}
162	.023	4.690		e_{2g}
163 ⁽⁵⁾	.002	4.711		?
164	32.986	4.727	$6 + 16 - 16' + 4 \times 1^{(4)}$	e_{2g}
165	.964	4.749	$6 + 9 + 5 + 2 \times 1$	e_{1g}
166	.942	4.771	$2 \times 16 + 4 \times 1$ $8 + 2 \times 15 + 1^{(7)}$	a_{1g}, e_{2g}
167 ⁽⁵⁾	.928	4.785	?	
168	.915	4.798	$6 + 2 \times 15 + 2 \times 1^{(7)}$	e_{2g}

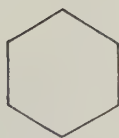
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
169 ⁽⁵⁾	32.895	4.818	10+5+3x1	e _{2g}
170 ⁽⁵⁾	.886	4.827	?	
171	.872	4.841	9+4+5+2x1 9+2x5+4+1	e _{2g} e _{1g}
172	.838	4.875	8+2x15 ⁽⁷⁾	e _{2g}
173	.821	4.892	6+2x15+1 ⁽⁷⁾ 2x17+3x1	e _{2g} a _{1g} , e _{2g}
174 ⁽⁵⁾	.798	4.915	?	
175	.793	4.920	8+2x9+1	e _{2g}
176 ⁽⁵⁾	.789	4.924	?	
177	.775	4.938	6+2x11+3x1	e _{2g}
178	.746	4.967		
179	.734	4.979	6+2x4+3x1	e _{2g}
180	.709	5.004		
181	.689	5.024	7+2x1	e _{2g}
182	.685	5.028		
183	.676	5.037	2+2x1	a _{1g}
184	.646	5.067	13+18+1	e _{2g}
185 ⁽⁵⁾	.622	5.091	?	
186	.587	5.126	9+2x5+2x1	e _{2g}
187	.554	5.159	2x8+2x1 ⁽⁷⁾	a _{1g} , e _{2g}
188	.526	5.187	2x6+4x1 ⁽⁷⁾	a _{1g} , e _{2g}
189	.520	5.193		
190	.506	5.207	9+2x18+2x1	e _{2g}
191	.498	5.215		
192	.473	5.240	8+2x10+2x1 ⁽⁷⁾	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
193	32.441	5.272	$6+2 \times 10+3 \times 1^{(7)}$	e_{2g}
194	.410	5.303	$2 \times 9+5+2 \times 1$	
195 ⁽⁵⁾	.355	5.358	?	
196	.326	5.387	$6+2 \times 16+4 \times 1$	e_{2g}
197	.308	5.405	$8+3 \times 6+2 \times 1?$	e_{2g}
198 ⁽⁵⁾	.297	5.416	?	
199 ⁽⁵⁾	.278	5.435	?	
200 ⁽⁵⁾	.269	5.444	$12+19+3 \times 1?$	e_{2g}
201	.237	5.476	$8+2 \times 17+2 \times 1^{(7)}$	e_{2g}
202	.218	5.495	$10+4+4+1$	e_{2g}
203	.205	5.508	$6+2 \times 17+3 \times 1^{(7)}$	e_{2g}
204	.193	5.520	$8+4 \times 1^{(7)}$	e_{2g}
205	.180	5.533	$\left. \begin{array}{l} 13+19+1 \\ 7+8+4? \end{array} \right\}$	e_{2g}
206	.174	5.538		e_{1g}
207	.158	5.555	$6+2 \times 19+2 \times 1$	e_{2g}
208	.153	5.560	$6+5 \times 1^{(7)}$	e_{2g}
209	.126	5.587	$6+2 \times 12+3 \times 1$	e_{2g}
210 ⁽⁵⁾	.088	5.625	?	
211	.068	5.645	$2 \times 10+4 \times 1$	a_{1g}, e_{2g}
212	.061	5.652	$6+2+2 \times 1$	e_{2g}
213	.039	5.674	$9+18+19+2 \times 1$	e_{2g}

Notes sur la fluorescence du C_6H_6

- (1) Les chiffres de cette colonne correspondent au pointage des bandes sur la photo du spectre (voir planche I). Sur la planche II on peut comparer les intensités relatives des différentes bandes par l'enregistrement densitométrique.
- (2) Symétrie totale du niveau vibrationnel, à ne pas confondre avec la symétrie vibronique.
- (3) Forme "Haute Température Trempée" (voir première partie, Chap.V).
- (4) Bande chaude (voir première partie Chap.VI).
- (4') C'est par effet de matrice que des vibrations ou combinaisons à symétrie e_{1g} apparaissent dans ce spectre (voir Chap.II, première partie).
- (5) Il s'agit des bandes très faibles au seuil de la perception visuelle ; souvent elles sont dues à un excès de zèle dans le pointage.
- (6) Bande satellite provenant d'un différent "site d'orientation" (voir première partie, Chap.VI).
- (7) Les deux niveaux sont en résonance du type Fermi. L'écartement entre les deux membres de l'éclatement augmente en remontant la progression :
 $\Delta_1 = 19 \text{ cm}^{-1}$ (bandes 24-25), $\Delta_2 = 27 \text{ cm}^{-1}$ (53-55), $\Delta_3 = 33 \text{ cm}^{-1}$ (100-102),
 $\Delta_4 = 35 \text{ cm}^{-1}$ (155-157), $\Delta_5 = 40 \text{ cm}^{-1}$ (204-208). La distribution d'intensité est normale.
- (8) Les raisons de cette curieuse forme d'analyse (il aurait été plus simple d'écrire 3×6) seront données dans le texte, lors des commentaires sur la structure du spectre.
- (9) Nous avons ici le cas d'une transition où la distribution d'intensité est anormale.
- (10) La superposition d'une nouvelle transition explique l'augmentation anormale d'intensité de la transition primitive.
- (10') Attribution justifiée par l'augmentation d'intensité. On voit que les combinaisons du type $9+2x$ sont actives, quoique faiblement, en fluorescence. Ce point est important en ce qui concerne la discussion sur le problème de la géométrie de l'état phosphorescent.
- (11) Cette attribution est justifiée par le fait qu'au terme suivant de la progression l'éclatement du niveau en deux composantes par résonance de Fermi est observé.
- (12) L'intensité des membres de la progression $2 \times 16 + n \times 1$ ne décroît que très faiblement avec la valeur de n . C'est un cas unique (bandes 8,63,111,166).
- (13) C'est un point très important dans nos analyses. Il s'agit de la vibration 15 de la classe B_{2u} . Cette attribution se justifie pour les raisons données en note 11.
- (14) Il s'agit de deux vibrations de valence C-H ; 7 est active dans le gaz ; 2 ne l'est pas. Cependant, dans nos conditions expérimentales, par effet de matrice (voir les commentaires en section 3) la symétrie de ψ_e n'est plus D_{6h} , mais D_{2h} ; dans ce sous-groupe les modes 7 et 2 appartiennent à la même classe de symétrie et ils peuvent interagir : c'est ce que nous voyons ici ; le niveau 2 "emprunterait" de l'intensité au niveau 7.

- (15) Voir la discussion sur les attributions en fréquence des modes B_{2u} .
- (16) Attribution justifiée par la notable augmentation de la progression $9+nx1$ à ce niveau.
- (17) Il y aurait dans cette région un ensemble de niveaux (2×8 , $8+6+1$, $2 \times 6+2 \times 1$) qui interagiraient mutuellement, ce qui expliquerait les écartements entre $v_{calc.}$ et $v_{obs.}$; il faut établir donc que $6+1 \sim 1606 \text{ cm}^{-1}$ et $8 \sim 1586$ ("fréquences perturbées").
- (18) L'existence de deux bandes à ce niveau est une question d'appréciation ; il se pourrait bien qu'il n'y en ait qu'une seule !
- (19) La distribution d'intensité parmi les membres de l'éclatement de Fermi est anormale ; il faut donc admettre qu'au niveau 87 une nouvelle progression démarre (voir aussi notes 13 et 15).
- (20) La présence des combinaisons multiples des modes e_{2g} est à remarquer. Ce fait est à rapprocher de l'analyse de la phosphorescence, où ces combinaisons existent aussi, quoique avec des intensités relatives plus grandes.
- (21) Cette attribution se justifie par les critères d'augmentation d'intensité anormale et présente au terme suivant de l'éclatement de Fermi.
- (21') Le rapport d'intensité entre les deux bandes séquentielles (106-108) doit être le même que celui que l'on trouve pour les transitions de base (100-102). Ici nous trouvons un rapport anormal : il y a donc une nouvelle transition superposée.
- (22) Attribution justifiée par les raisons données en note 21 ; cependant au terme suivant l'intensité du spectre est déjà très faible et nous ne pouvons pas apercevoir avec netteté les deux membres de l'éclatement.
- (23) Cette combinaison, qui se retrouve dans les analyses des autres dérivés permet de fixer la fréquence de la vibration de valence C-H, 13.
- (23') Nous supposons que le mode 7 est toujours le plus actif (le spectre du gaz et l'analyse du spectre de fluorescence du C_6D_6 le confirment) ; nous postulons alors qu'il y a eu un croisement des niveaux (voir bandes 77-78).



$D_0 (D_{6h})$

II. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU C_6H_6
(PLANCHES I ET II)

$N^{(1)}$	$\nu (cm^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}^{(2)}$
1	29.440	[0]	[0,0]	a_{1g}
2	28.832	608	6	e_{2g}
3	.738	702	4	b_{2g}
4 ⁽³⁾	.688	752	?	
5	.636	804	2x16	a_{1g}, e_{2g}
6	.593	847	10 ⁽⁴⁾	e_{1g}
7	.450	990	5 ⁽⁵⁾	b_{2g}
8 ⁽³⁾	.412	1.028	?	
9 ⁽³⁾	.399	1.041	?	
10	.362	1.078	11+16	e_{2g}
11	.266	1.174	9 ⁽⁶⁾	e_{2g}
12	.225	1.215	2x6	a_{1g}, e_{2g}
13 ⁽³⁾	.194	1.246	?	
14 ⁽³⁾	.177	1.263	?	
15'	.087	1.353	2x11 ⁽⁷⁾	a_{1g}
15	.073	1.367	16+17	a_{1g}, e_{2g}
16 ⁽³⁾	.029	1.411	2x4 ⁽⁷⁾	a_{1g}
17	27.986	1.453	6+10 ⁽⁷⁾	b_{2g}
18 ⁽³⁾	.908	1.532	?	
19	.892	1.547	10+4	e_{2g}
20 ⁽³⁾	.874	1.566	?	
21	.854	1.586	8 ⁽⁸⁾	e_{2g}
22	.835	1.605	6+1 ⁽⁸⁾ 6+5 ⁽⁹⁾	e_{2g} e_{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
23 ⁽³⁾	27.815	1.625	6(S) ⁽¹⁰⁾	e_{2g}
24	.799	1.640	11+17	e_{2g}
25 ⁽³⁾	.781	1.659	?	
26 ⁽³⁾	.767	1.673	11+12?	b_{2g}
27	.749	1.691	4+1; 4+5(³) 2x10	b_{2g} a_{1g} a_{1g}
28 ⁽³⁾	.701	1.739	8+16-16, (12)?	e_{2g}
29	.643	1.797	6+9 ⁽¹¹⁾ 2x16+1	a_{1g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
30	.605	1.835	10+5	e_{2g}
31	.564	1.876	9+4	e_{1g}
32 ⁽³⁾	.536	1.904	?	
33	.509	1.931	2x17 ⁽⁷⁾	a_{1g}, e_{2g}
34	.480	1.960	6+2x11 2x19	e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
35	.459	1.981	5+1 9+2x4	b_{2g} e_{2g}
36	.419	2.021	9+10	b_{2g}
37	.370	2.070	2x18	a_{1g}, e_{2g}
38 ⁽³⁾	.337	2.103	4+2x4?	b_{2g}
39 ⁽³⁾	.328	2.112	?	
40	.274	2.166	9+1 9+5	e_{2g} e_{1g}
41	.249	2.191	8+6 ⁽⁸⁾	e_{2g}
42 ⁽³⁾	.236	2.204	2x15?	a_{1g}
43	.225	2.214	2+6+1 ⁽⁸⁾	a_{1g}, e_{2g}
44 ⁽³⁾	.203	2.237	? ⁽¹⁴⁾	
45 ⁽³⁾	.185	2.255	?	
45 ⁽³⁾	.170	2.270	?	

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
46 ⁽³⁾	27.154	2.286	?	
47 ⁽³⁾	.143	2.297	8+4?	e_{1g}
48 ⁽³⁾	.099	2.341	2x11+1	a_{1g}
49 ⁽³⁾	.090	2.350	2x9	a_{1g}, e_{2g}
50	.082	2.358	16+17+1	e_{2g}
51	.050	2.389	9+2x6 ⁽¹³⁾ 8+2x16 ⁽⁸⁾	e_{2g} e_{2g}
52	.028	2.411	6+2x16+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
53	.008	2.432	8+10 ⁽⁸⁾	b_{2g}
54	26.989	2.451	6+10+1 ⁽⁸⁾ 6+10+5 ⁽⁹⁾	b_{2g} e_{2g}
55 ⁽³⁾	.956	2.484	12+19?	e_{2g}
56 ⁽³⁾	.921	2.519	9+2x11	e_{2g}
57	.904	2.536	10+4+1 10+4+5 ⁽⁹⁾	e_{2g}, b_{2g}
58 ⁽³⁾	.895	2.545	?	
59	.869	2.571	8+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
60	.843	2.597	6+2x1 ⁽⁸⁾ 6+5+1 ⁽⁹⁾ (22)	e_{2g} e_{1g}
61	.815	2.625	6+9+10	b_{2g}
62 ⁽³⁾	.794	2.646	? ⁽¹⁴⁾	
63 ⁽³⁾	.779	2.661	11+12+1	b_{2g}
64	.760	2.680	4+5+1 4+2x1	a_{1g} b_{2g}
65 ⁽³⁾	.740	2.700	?	
66 ⁽³⁾	.708	2.732	8+16-16'+1 ⁽¹²⁾ ?	e_{2g}
67	.682	2.758	8+9 ⁽⁸⁾	a_{1g}, e_{2g}
68	.662	2.778	6+9+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
69	.648	2.792	8+2x6 ⁽⁸⁾	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
70(3)	26.633	2.806	6+2x6+1 ⁽⁸⁾⁽¹⁵⁾	e_{2g}
71	.615	2.825	10+5+1	e_{2g}
72	.574	2.866	9+2x10	e_{2g}
73(3)	.544	2.896	8+6+4	b_{2g}
74(3)	.539	2.901	6a+3+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
75	.521	2.919	2x17+1 8+3(16)(8)	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
76	.501	2.938	8+2x17	e_{2g}
77	.484	2.953	6+2x9	e_{2g}
78	.471	2.969	5+2x1	b_{2g}
79	.455	2.985	8+2x4 ⁽⁸⁾	e_{2g}
80(3)	.450	2.990	?	
81	.435	3.005	6+2x4+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
82	.429	3.011	9+10+1	b_{2g}
83	.403	3.036	8+6+10	e_{1g}
84	.392	3.048	7 ⁽¹⁷⁾	e_{2g}
85	.379	3.061	2 ⁽¹⁷⁾	a_{1g}
86(3)	.349	3.090	4+2x4+1?	b_{2g}
87	.336	3.104	9+2x17	e_{2g}
88	.311	3.129	8+4+10	a_{1g}, e_{2g}
89(3)	.294	3.145	?	
90	.286	3.154	9+2x5 ⁽¹⁸⁾ 9+2x1	e_{2g} e_{2g}
91	.274	3.166	2x8 ⁽⁸⁾	a_{1g}, e_{2g}
92	.251	3.188	6+8+1 ⁽⁸⁾ 8+6+5 ⁽⁸⁾⁽¹⁹⁾	a_{1g}, e_{2g} b_{2g}
93	.230	3.210	2x6+5+1 ⁽⁸⁾	b_{2g}
94	.205	3.235	9+2x18	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
95 ⁽³⁾	26.181	3.259	?	
96 ⁽³⁾	.166	3.274	8+4+5 ⁽⁸⁾	e_{2g}
97	.161	3.279	8+2x10 ⁽⁸⁾	e_{2g}
98	.146	3.294	6+4+5+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
99	.141	3.299	6+2x10+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
100	.112	3.328	2x11+2x1	a_{1g}
101	.101	3.339	2x9+5	b_{2g}
102	.091	3.349	16+17+2x1	a_{1g}, e_{2g}
103	.079	3.361	8+6+9 ⁽⁸⁾	e_{2g}
104	.064	3.376	9+2x6+5 ⁽²⁰⁾ 9+2x6+1 ⁽⁸⁾	e_{1g}, b_{2g}
105	.053	3.387	8+2x16+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
106	.035	3.404	6+2x16+2x1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
107	.024	3.416	8+10+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
108 ⁽⁵⁾	.007	3.433	6+10+2x1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
109	25.998	3.442	6+10+5+1 ⁽²⁰⁾	e_{1g}, b_{2g}
110	.985	3.455	8+9+4 ⁽⁸⁾	b_{2g}
111	.965	3.475	6+9+4+1 ⁽⁸⁾	b_{2g}
112	.944	3.496	9+2x11+1 6a+2x17+1	e_{2g} e_{2g}
113	.926	3.514	9+2x9 ⁽²¹⁾ 8+2x17	e_{2g} e_{2g}
114	.915	3.525	10+4+5+1 ⁽²⁰⁾ 10+4+2x1	b_{2g}, e_{1g} e_{2g}
115	.887	3.553	8+2x1 ⁽⁸⁾ 8+2x5 ⁽²⁰⁾	e_{2g} e_{2g}
116	.854	3.586	6+3x1 ⁽⁸⁾ 6+5+2x1 ⁽²⁰⁾	e_{2g} e_{1g}
117 ⁽³⁾	.814	3.626	8+9+10 ⁽⁸⁾	e_{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
118 ⁽³⁾	25.794	3.646	6+9+10+1 ⁽⁸⁾	e _{1g}
119	.773	3.667	4+5+2x1 4+3x1	e _{2g} b _{2g}
120 ⁽³⁾	.742	3.698	?	
121 ⁽³⁾	.732	3.708	?	
122 ⁽³⁾	.723	3.717	?	
123 ⁽³⁾	.702	3.738	11+13	b _{2g}
124	.697	3.743	8+9+5 ⁽⁸⁾	b _{2g}
125	.676	3.764	6+9+2x5 ⁽²⁰⁾ 6+9+5+1 ⁽⁸⁾	a _{1g} , e _{2g} b _{2g}
126	.659	3.781	8+2x6+1 ⁽⁸⁾	
127	.647	3.793	6+2x6+5+1	b _{2g}
128	.635	3.805	6+2x6+2x1 ⁽⁸⁾	e _{2g}
129	.628	3.812	10+5+2x1	a _{1g} , e _{2g}
130 ⁽³⁾	.610	3.830	?	
131 ⁽³⁾	.604	3.836	?	
132	.241	3.854	9+2x10+1	e _{2g}
133	.586	3.861	2x8+4 ⁽⁸⁾ 8+6+4+5 ⁽⁸⁾	b _{2g} a _{1g} , e _{2g}
134	.578	3.884	8+6+4+1 ⁽⁸⁾ 8+6+4+5 ⁽⁸⁾	b _{2g} a _{1g} , e _{2g}
135	.532	3.908	2x17+2x1	e _{2g} , a _{1g}
136	.514	3.926	8+2x17+1	e _{2g}
137	.506	3.934	8+2x9 ⁽⁸⁾	e _{2g}
138	.483	3.957	5+3x1 6+2x9+1 ⁽⁸⁾	b _{2g} e _{2g}
139	.472	3.968	8+2x4+1 ⁽⁸⁾ 8+2x4+5 ⁽⁸⁾ (20)	e _{2g} e _{1g} , b _{2g}
140	.443	3.996	6+2x4+2x1 ⁽⁸⁾ 6+2x4+5+1 ⁽⁸⁾	e _{2g} e _{1g} , b _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
141 ⁽³⁾	25.404	4.036	$2 \times 8 + 10^{(8)}$	b_{2g}
142 ⁽³⁾	.387	4.053	$8 + 10 + 6 + 1^{(8)}$	b_{2g}
143 ⁽³⁾	.363	4.077	?	
144	.348	4.092	$9 + 2 \times 17 + 1$	e_{2g}
145	.329	4.111	$8 + 4 + 10 + 1^{(22)}$	a_{1g}, e_{2g}
146	.321	4.119	$6 + 4 + 10 + 2 \times 1$	e_{2g}
147	.298	4.142	$9 + 2 \times 5 + 1$ $9 + 3 \times 1$	e_{2g} e_{2g}
148	.288	4.152	$5 + 2 \times 8^{(8)}$	b_{2g}
149	.267	4.173	$5 + 2 \times 6 + 1^{(8)}$	b_{2g}
150	.258	4.182	$8 + 6 + 5 + 1^{(8)}$	e_{1g}, b_{2g}
151	.254	4.186		
152 ⁽³⁾	.236	4.204	?	
153 ⁽³⁾	.229	4.211	$2 \times 6 + 5 + 2 \times 1^{(8)}$	e_{1g}, b_{2g}
154	.220	4.220	$9 + 2 \times 18 + 1$	e_{2g}
155	.209	4.231	$9 + 2$	e_{2g}
156	.182	4.258	$8 + 2 \times 10 + 1^{(8)}$ $8 + 2 \times 10 + 5^{(20)}$	e_{2g} e_{1g}
157	.155	4.285	$6 + 2 \times 10 + 2 \times 1^{(8)}$ $6 + 2 \times 10 + 5 + 1$	e_{2g} e_{1g}
158	.139	4.301	$8 + 9 + 4 + 10$	a_{1g}, e_{2g}
159	.105	4.335	$9 + 2 \times 8^{(8)}$	e_{2g}
160	.086	4.354	$9 + 8 + 6 + 1^{(8)}$ $9 + 8 + 6 + 5^{(20)}$	e_{2g} b_{2g}, e_{1g}
161 ⁽³⁾	.076	4.364	$9 + 2 \times 6 + 5 + 1$	b_{2g}, e_{1g}
162	.040	4.400	$8 + 10 + 2 \times 1^{(8)}$	b_{2g}
163	.008	4.432	$6 + 10 + 3 \times 1^{(8)}$	b_{2g}
164	.002	4.438	$8 + 10 + 5 + 1^{(8)}$	a_{1g}, e_{2g}
165	24.974	4.466	$6 + 10 + 5 + 2 \times 1^{(8)}$	a_{1g}, e_{2g}
166	.944	4.496	$8 + 2 \times 17 + 1$ $9 + 2 \times 9 + 1?$	e_{2g} e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
167	24.926	4.514	10+4+5+2x1 10+4+3x1	e_{1g}, b_{2g} e_{2g}
168	.899	4.541	8+3x1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
169	.862	4.578	6+4x1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
170	.848	4.592	8+9+5+10 ⁽⁸⁾	a_{1g}, e_{2g}
171	.830	4.610	6+9+5+10+1 ⁽⁸⁾	a_{1g}, e_{2g}
172 ⁽³⁾	.802	4.638	?	
173	.793	4.647	8+7	e_{2g}
174 ⁽²³⁾	.707	4.735 ⁽²²⁾	8+9+5+1 ⁽²⁴⁾ 8+9+2x5 ⁽²⁴⁾	b_{2g} e_{2g}, a_{1g}
175	.685	4.762 ⁽²²⁾	6+9+5+2x1 6+9+3x5 ⁽²⁴⁾ 8+2x8 ⁽²⁵⁾	b_{2g} b_{2g} e_{2g}
176	.596	4.851	9+2x10+2x1	e_{2g}
177	.526	4.921 ⁽²²⁾	8+2x9+1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
177'	.497	4.950 ⁽²²⁾	6+2x9+2x1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
178	.464	4.983	6+2x4+3x1	e_{2g}
179	.306	5.141	9+2x5+2x1 5+2x8+1	e_{2g} b_{2g}
180	.200	5.247	8+2x10+2x1	e_{2g}
181	.147	5.300	8+9+4+10+5	b_{2g}
182	.115	5.332	9+2x8+1 ⁽⁸⁾ 9+2x8+5	e_{2g}, a_{1g} b_{2g}
183	.100	5.347	9+8+6+2x1 ⁽⁸⁾ 9+8+6+5+1	e_{2g}, a_{1g} b_{2g}
184	23.950	5.497	8+2x17+2x1	e_{2g}
185	.907	5.540	8+4x1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
186	.870	5.577	6+5x1 ⁽⁸⁾	e_{2g}
187	.807	5.640	8+7+1	e_{2g}
188	.720	5.727	8+9+2x5+1	e_{2g}, a_{1g}

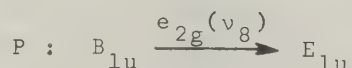
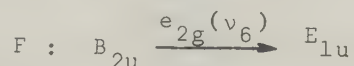
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
189	23.690	5.757	$6+9+3 \times 5+1$ $8+2 \times 8+1(8)$	b_{2g} e_{2g}, a_{1g}
190	.665	5.782	$6+2 \times 8+2 \times 1(8)(30)$	e_{2g}, a_{1g}
191 ⁽³¹⁾	.543	5.904	$8+2 \times 9+2 \times 1(8)$	e_{2g}, a_{1g}
192	.519	5.928	$6+2 \times 9+3 \times 1(8)$	e_{2g}, a_{1g}
193	.329	6.118	$9+2 \times 5+3 \times 1$	e_{2g}
194	.246	6.201	$8+2 \times 10+3 \times 1$	e_{2g}
195	.147	6.300	$9+2 \times 8+2 \times 1(8)$	e_{2g}, a_{1g}
196	.125	6.322	$9+8+6+3 \times 1(8)$	e_{2g}, a_{1g}
197	22.845	6.602	$6+7+3 \times 5$	b_{2g}
198	.759	6.688	$8+9+2 \times 5+2 \times 1$	e_{2g}, a_{1g}
199	.724	6.723	$6+9+3 \times 5+2 \times 1$ $8+2 \times 8+2 \times 1$	b_{2g} e_{2g}, a_{1g}
200	.698	6.749	$6+2 \times 8+3 \times 1$	e_{2g}, a_{1g}

Notes sur la phosphorescence du C_6H_6

- (1) Voir note 1 en fluorescence.
- (2) ibid. note 2.
- (3) ibid. note 5.
- (4) Notez la faible intensité des transitions à symétrie e_{1g} . Nous considérons que l'origine de cette symétrie, aussi bien en fluorescence qu'en phosphorescence, est l'effet de matrice. Cette remarque est importante pour la discussion sur le couplage spin-orbite.
- (5) Les modes 1 et 5 se trouvent superposés ; cependant la quasi totalité de l'intensité de la bande appartient à 5, comme le prouvent les analyses des autres dérivés isotopiques. Cette quasidégenérescence entre 1 et 5 a conduit les auteurs précédents à interpréter incorrectement cette bande où démarre la troisième (en intensité) progression du spectre !
- (6) Ce mode est beaucoup plus actif en P qu'en F.
- (7) Les progressions du type $2.X+n.1$, où X est un des modes normaux de vibration, semblent être plus faibles en P qu'en F.

(8) En résonance de Fermi (voir note 7 en fluorescence).

(9) Il faut admettre cette superposition car dans l'éclatement de Fermi, la composante de faible intensité est cependant relativement beaucoup plus intense en P qu'en F. Néanmoins dans ce raisonnement il y a une hypothèse implicite : à savoir que les couplages vibroniques en P et en F ne sont pas très différents ; or, dans les deux cas nous avons cependant deux problèmes vibroniques différents :



(10) Voir note 6 en fluorescence.

(11) Attribution justifiée par les critères d'intensité et résonance de Fermi.

(12) Voir note 4 en fluorescence.

(13) Les deux transitions sont superposées, car au terme suivant il y a une structure très compliquée qui peut seulement s'expliquer par l'existence de quatre niveaux en résonance de Fermi.

(14) Beaucoup de ces bandes hypothétiques pourraient être dues tout simplement au "fond continu" (transitions multiphonons) qui accompagne la bande principale ("raie sans phonons" ; voir Chap.II, 1ère partie, la discussion à propos de l'Effet Mössbauer Electronique).

(15) La bande 70 est très faible et diffuse ; la mesure pourrait être imprécise, ce qui expliquerait la valeur de l'écartement Fermi $\Delta_1 = 14$ trop faible. Normalement $\Delta_1 = 19 \text{ cm}^{-1}$.

(16) Il y a augmentation d'intensité et élargissement de la bande ; en plus la bande 74 serait l'autre composante de l'éclatement de Fermi.

(17) Il faut remarquer la faible activité du mode 7 en P par rapport à F.

(18) Attribution justifiée par le critère d'intensité.

(19) Il faut admettre l'existence ici de cette transition pour justifier l'analyse de la bande 93.

(20) L'activité du mode 5 en phosphorescence est tout à fait remarquable et à cause de la quasidégenérescence en énergie, entre 1 et 5, les transitions e_{2g} , e_{1g} et b_{2g} sont certainement mélangées. Ce fait est à considérer lors de la discussion, au Chap.IV, seconde partie, du couplage S-O.

(21) Malgré l'apparente précision de la mesure cette bande est très difficile à détecter sur le fond de la très intense bande $8+2x1$; on ne peut rien dire ni sur son intensité, ni sur l'anharmonicité de la vibration.

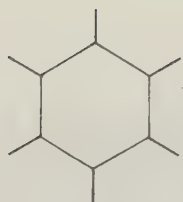
(22) La mesure est imprécise à cause de la présence dans le voisinage d'une raie du Hg.

(23) Le modèle de spectrographie Reosc, que nous avons employé n'est plus utilisable dans cette région spectrale. Les bandes 174 et suivantes ont été mesurées sur une plaque prise avec un spectrographe Hilger Medium.

(24) Il est certain que la presque totalité des bandes 174 et 175 est due à ces transitions ; la preuve en est que $\Delta(175-174) \sim 27 \text{ cm}^{-1}$; au terme suivant $\Delta(189-188) \sim 30 \text{ cm}^{-1}$; alors nécessairement le premier terme de

la progression est le couple 125-124 où $\Delta \nu \sim 19 \text{ cm}^{-1}$; l'augmentation d'intensité au niveau des bandes 175-174 est caractéristique de l'activité du mode 5.

- (25) Cette transition est superposée dans le lot, mais son intensité doit être très faible car l'autre membre de l'éclatement de Fermi est à peine visible (voir bande 190). Cette faible intensité de la transition 8+2x8 est un argument important pour la discussion concernant la géométrie du premier état triplet du benzène.



III. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE⁽¹⁾ DU C₆D₆ (PLANCHES III ET IV)

D ₆ (D _{6h})				
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	37.910	(0)	[0,0]	a _{1g}
2 ⁽²⁾	.466	444	?	
3	.415	495	6(HTT) ⁽³⁾	e _{2g}
4 ⁽²⁾	.358	552	?	
5 ⁽²⁾	.343	567	?	
6	.329	580	6	e _{2g}
7	.295	615	6(S) ⁽⁴⁾	e _{2g}
8 ⁽²⁾	.278	632	(D ₅)? ⁽⁵⁾	
9 ⁽²⁾	.257	653	(D ₄)?	
10	.244	666	10 ⁽⁶⁾	e _{1g}
11'	.210	700	2x16 (D ₃)?	a _{1g} e _{2g}
11	.204	706	6+16-16' ⁽⁷⁾	e _{2g}
12 ⁽²⁾	.122	788	?	
13	.107	803	(D ₀)? ⁽⁵⁾	
14	.067	843	11+16 ⁽⁸⁾	e _{2g}
15	36.966	944	1	a _{1g}
16 ⁽²⁾	.921	989	2x11	a _{1g}
17 ⁽²⁾	.770	1.140	16+17	a _{1g} , e _{2g}
18 ⁽²⁾	.732	1.178	4+6 ⁽⁶⁾	e _{1g}
19	.712	1.198	2x4	a _{1g}
20	.650	1.259	4+10	e _{2g}
21	.630	1.280	11+17 ⁽⁹⁾	e _{2g}
21'	.625	1.285	6+2x16	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
22	36.588	1.322	2x10	a_{1g}, e_{2g}
23 ⁽²⁾	.523	1.387	?	
24 ⁽²⁾	.508	1.402	6+5	e_{1g}
25	.473	1.436	6+1(HTT) ⁽¹⁾	e_{2g}
26 ⁽²⁾	.461	1.449	6+9?	a_{1g}, e_{2g}
27 ⁽²⁾	.435	1.475	?	
28	.425	1.485	10+5	e_{2g}
29	.400	1.510	?	
30	.388	1.522	6+1	e_{2g}
31	.356	1.554	6+1(S) ⁽³⁾ 8(10)	e_{2g} e_{2g}
32 ⁽²⁾	.345	1.565	?	
33	.331	1.579	6+2x11 2x17	e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
34	.311	1.599	10+1	e_{1g}
35 ⁽²⁾	.303	1.607	10+1	e_{1g}
36	.261	1.648	2x16+1 6+16-16'+1 ⁽⁷⁾ 2x15(11)	a_{1g}, e_{2g} e_{2g} a_{1g}
37 ⁽²⁾	.210	1.700	8+5?	e_{1g}
38 ⁽²⁾	.169	1.741	2x9 12+17(11')	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
39 ⁽²⁾	.136	1.774	12+18	e_{2g}
40	.131	1.778	6+2x4	e_{2g}
41	.125	1.785	11+16+1	e_{2g}
42 ⁽²⁾	.097	1.813	9+1?	e_{2g}
43 ⁽²⁾	.074	1.836	?	
44	.022	1.887	1+1	a_{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
45	36.010	1.900	6+2x10	e_{2g}
46 ⁽²⁾	35.974	1.936	2x11+1 2x12	a_{1g} a_{1g}
47 ⁽²⁾	.938	1.972	?	
48	.753	2.157	6+2x17	e_{2g}
49	.708	2.202	10+4+1 6+2x15	e_{2g} e_{2g}
50	.683	2.227	6+2x16+1 6+2x5	e_{2g} e_{2g}
51	.645	2.265	7 ⁽¹²⁾	e_{2g}
52 ⁽²⁾	.625	2.285	2 ⁽¹²⁾	a_{1g}
53	.483	2.427	10+5+1	e_{2g}
54 ⁽²⁾	.465	2.445	?	
55	.448	2.461	6+2x1	e_{2g}
56	.415	2.495	6+2x1(S)	e_{2g}
57	.397	2.513	6+2x11+1 ⁽¹³⁾ 6+2x12 ⁽¹³⁾	e_{2g} e_{2g}
58 ⁽²⁾	.363	2.547	10+2x1 9+2x17?	e_{1g} e_{2g}
59	.336	2.574	2x18+1	a_{1g}, e_{2g}
60	.320	2.590	2x16+2x1 6+16-16'+2x1 ⁽⁷⁾	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
61 ⁽²⁾	.288	2.622	2x6+9+4	e_{1g}
62 ⁽²⁾	.268	2.642	13+17?	e_{1g}
63	.233	2.677	2x19 2x9+1	a_{1g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
64	.193	2.717	6+2x4+1	e_{2g}
65	.187	2.723	11+16+2x1	e_{2g}
66	.161	2.749	6+9+2x10	a_{1g}, e_{2g}
67	.136	2.774	9+2x1?	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
68	35.081	2.829	1+2x1	a_{1g}
69	.069	2.841	6+2x10+1 6+7	e_{2g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
70	.037	2.873	6+2	e_{2g}
71(2)	.016	2.894	14+19?	e_{2g}
72(2)	34.988	2.922	7+10?(16)	e_{1g}
73(2)	.938	2.972	7+2x16(16)	e_{2g}
74(2)	.874	3.036	?	
75(2)	.848	3.062	2x6+9+3?	e_{2g}
76	.814	3.096	13+18(14) 6+2x17+1	e_{2g} e_{2g}
77(2)	.789	3.121	2x8? 15+20?	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
78	.765	3.145	2x14? 7+9(16)	a_{1g}, e_{2g}
79	.761	3.149	4+10+2x1	e_{2g}
80	.743	3.167	6+2x16+2x1	e_{2g}
81	.707	3.203	2x10+2x1	a_{1g}, e_{2g}
82	.701	3.209	7+1	e_{2g}
83(2)	.688	3.222	?	
84(2)	.672	3.238	2+1	a_{1g}
85	.655	3.255	6+2x19	e_{2g}
86(2)	.634	3.276	?	
87	.620	3.290	8+2x9 8+3x6	e_{2g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
88(2)	.592	3.317	2+3?	a_{2g}
89(2)	.574	3.336	?	
90(2)	.559	3.351	?	

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
91	34.543	3.367	10+5+2x1	e_{2g}
92	.531	3.379	?	
93	.509	3.401	6+3x1	e_{2g}
94 ⁽²⁾	.488	3.421	7+2x6 ⁽¹⁶⁾	e_{2g}
95	.473	3.437	6+3x1(S)	e_{2g}
96	.457	3.453	6+2x12+1 ⁽¹³⁾	e_{2g}
97	.449	3.461	6+2x11+2x1 ⁽¹³⁾ 7+2x4 ⁽¹⁶⁾	e_{2g} e_{2g}
98	.420	3.490	10+3x1	e_{1g}
99	.397	3.513	2x18+2x1	a_{1g}, e_{2g}
100	.378	3.532	2x16+3x1 6+16-16'+3x1 ⁽⁷⁾	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
101 ⁽²⁾	.363	3.546	2x6+9+4+1	e_{1g}
102 ⁽²⁾	.342	3.568	2x6+9+4+1	e_{1g}
103	.327	3.583	9+8+2x6 ⁽¹⁵⁾ 7+2x10 ⁽¹⁶⁾	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
104	.297	3.613	13+19	e_{2g}
105	.290	3.620	2x19+1	a_{1g}, e_{2g}
106 ⁽²⁾	.263	3.647	8+6+9+10?	e_{1g}
107	.253	3.657	6+2x4+2x1	e_{2g}
108 ⁽²⁾	.240	3.670	11+16+3x1	e_{2g}
109	.221	3.689	6+9+2x10+1	a_{1g}, e_{2g}
110	.196	3.713	9+3x1?	e_{2g}
111 ⁽²⁾	.162	3.747	7+5+10 ⁽¹⁶⁾	a_{1g}, e_{2g}
112	.141	3.769	1+3x1	a_{1g}
113	.131	3.779	6+2x10+2x1	e_{2g}
114 ⁽²⁾	.111	3.799	2x4+3x6+9 10+9+7?	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}, a_{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
115	34.097	3.813	6+2+1 7+8?	e_{2g}, e_{2g} a_{1g}
116	.078	3.832	14+19+1	e_{2g}
117 ⁽²⁾	.066	3.844	7+2x17	e_{2g}
118 ⁽²⁾	.048	3.861	14+20	e_{2g}
119	.042	3.868	6+2x9+8	$e_{2g} \dots$
120	33.999	3.911	7+2x16+1 7+2x5(16)	e_{2g} e_{2g}
121 ⁽²⁾	.968	3.941	?	
122 ⁽²⁾	.938	3.971	9+2x8	e_{2g}
123 ⁽²⁾	.915	3.995	} 9+2x6+3x1	$e_{2g} \dots$
124 ⁽²⁾	.909	4.000		
125	.876	4.033	6+2x17+2x1	e_{2g}
126	.831	4.079	10+4+3x1	e_{2g}
127	.805	4.105	6+2x5+2x1 6+2x15+2x1	e_{2g} e_{2g}
128	.769	4.141	2x10+3x1	a_{1g}, e_{2g}
129	.762	4.148	7+2x1	e_{2g}
130	.714	4.196	6+2x19+1	e_{2g}
131	.602	4.308	10+5+3x1	e_{2g}
132	.571	4.339	6+4x1	e_{2g}
133 ⁽²⁾	.549	4.360	7+2x6+1	e_{2g}
134	.534	4.375	6+3x1(S)	e_{2g}
135	.523	4.387	6+2x12+2x1 ⁽¹³⁾	e_{2g}
136	.509	4.400	6+2x11+3x1 ⁽¹³⁾	e_{2g}
137 ⁽²⁾	.489	4.421	?	
138 ⁽²⁾	.480	4.430	10+4x1	e_{1g}

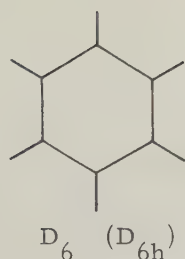
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
139	33.466	4.444	2x18+3x1	a_{1g}, e_{2g}
140 ⁽²⁾	.438	4.472	2x16+4x1 6+16-16'+4x1 ⁽⁷⁾	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
141 ⁽²⁾	.424	4.486	2x6+9+4+2x1	e_{1g}
142	.388	4.522	9+8+2x6+1 7+2x10+1	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
143 ⁽²⁾	.361	4.549	13+19+1	e_{2g}
144 ⁽²⁾	.349	4.561	2x19+2x1 13+20?	e_{2g} e_{2g}
145	.313	4.597	6+2x4+3x1	e_{2g}
146 ⁽²⁾	.305	4.604	11+16+4x1	e_{2g}
147	.279	4.631	6+9+2x10+2x1	a_{1g}, e_{2g}
148	.263	4.647	?	
149 ⁽²⁾	.258	4.652	9+4x1	e_{2g}
150 ⁽²⁾	.227	4.683	7+5+10+1	a_{1g}, e_{2g}
151	.193	4.717	6+2x10+3x1	e_{2g}
152	.173	4.737	2x4+3x6+9+1	a_{1g}, e_{2g}
153	.157	4.753	6+2+2x1	e_{2g}
154 ⁽²⁾	.139	4.771	14+19+2x1	e_{2g}
155 ⁽²⁾	.124	4.786	7+2x17+1	$e_{2g} \dots$
156 ⁽²⁾	.101	4.809	14+20+1 6+2x9+8+1	$e_{2g} \dots$ $e_{2g} \dots$
157 ⁽²⁾	.078	4.832	?	
158	.060	4.850	7+2x5+1	e_{2g}
159	.008	4.902	9+2x8+1	e_{2g}
160	.000	4.910		
161	32.973	4.937	9+2x6+4x1	e_{2g}
162	.939	4.971	6+2x17+3x1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
163	32.902	5.008	10+4+4x1	e_{2g}
164	.868	5.042	6+2x5+3x1	e_{2g}
165	.826	5.084	2x10+4x1	a_{1g}, e_{2g}
166	.819	5.091	7+3x1	e_{2g}
167 ⁽²⁾	.786	5.124	?	
168	.774	5.136	6+2x19+2x1	e_{2g}
169	.665	5.245	10+5+4x1	e_{2g}
170	.634	5.276	6+5x1	e_{2g}
171	.591	5.318	6+2x12+3x1 ⁽¹³⁾	e_{2g}
172	.569	5.341	6+2x11+4x1 ⁽¹³⁾	e_{2g}

Notes sur la fluorescence du C_6D_6

- (1) L'intensité globale de ce spectre est plus faible que celle du benzène (H_6) ; on ne doit pas s'étonner si beaucoup de transitions, qui déjà dans le C_6H_6 étaient faibles, leurs correspondantes ici sont inexistantes.
- (2) Voir note 5 en analyse I.
- (3) Ibid, note 3.
- (4) Ibid, note 6.
- (5) Ces bandes sont au seuil de détection ; nous avons représenté l'impureté isotopique de cette façon simplifiée. Cependant il se peut que ce soit tout simplement le fond continu ("transitions multiphonons") qui accompagne la bande principale ("raie sans phonons" - bande 6) ; voir à ce propos la discussion au Chap.II, première partie sur l'effet Mössbauer Electronique.
- (6) Voir note 4' en analyse I.
- (7) Ibid, note 4.
- (8) Voir en analyse IV la discussion à propos de cette combinaison.
- (9) La précision dans la mesure de cette bande n'est pas très grande, car il s'agit d'un épaulement à peine différencié de la bande intense 21'.
- (10) A cause de cette fâcheuse superposition de la bande "satellite" on ne peut rien dire sur l'activité du mode 8. Dans le C_6H_6 il était impossible à cause de la résonance de Fermi.

- (11) Attribution justifiée par le critère d'augmentation d'intensité (voir introduction à ce chapitre).
- (11') La superposition des deux transitions pourrait expliquer l'écart entre les fréquences calculée et mesurée.
- (12) Dans ce cas, où les fréquences sont différentes, on remarque bien que le mode 7 est beaucoup plus intense que le mode 2. Ce fait est important dans la résolution du problème de l'attribution en fréquence des modes de vibration de valence C-H(D) des dérivés isotopiques à symétrie inférieure à D_{6h} .
- (13) Ces deux niveaux sont en résonance de Fermi comme le prouve, d'une part le déplacement anormal de la bande 57, d'autre part au terme suivant de la progression le niveau éclate en deux composantes (bandes 96 et 97 : $\Delta \sim 8 \text{ cm}^{-1}$), et leur séparation augmente progressivement dans les termes supérieurs de la progression (bandes 135-136, $\Delta \sim 13 \text{ cm}^{-1}$; bandes 171-172, $\Delta \sim 23 \text{ cm}^{-1}$).
- (14) Voir note 23 en analyse I.
- (15) Comme dans le C_6H_6 on trouve ici des combinaisons actives formées par le mélange de plusieurs modes de la classe E_{2g} .
- (16) Le mode 7 semble être plus actif en D_6 qu'en D_0 , mais en tout cas il s'agit des bandes extrêmement faibles.



IV. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE⁽¹⁾ DU C_6D_6
(PLANCHES III ET IV)

N	ν (cm ⁻¹)	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	29.638	(0)	[0,0]	a_{1g}
2	.596	42	$2^{(2)}$ (D_5)?	
3	.058	580	6	e_{2g}
4	.038	600	$4^{(3)}$	b_{2g}
5	28.977	661	$10^{(4)}$	e_{1g}
6	.936	702	2×16	a_{1g}, e_{2g}
7	.811	827	$5^{(7)}$	b_{2g}
8	.794	844	$11+16^{(5)}$	e_{2g}
9 ⁽⁸⁾	.788	850	?	
10	.772	866	$9^{(5)(7)}$	e_{2g}
10'	.747	891	$9(S)^{(6)}$	e_{2g}
11	.693	945	1	a_{1g}
12	.397	1.241	$6+10$	b_{2g}, e_{1g}
13	.378	1.260	$4+10$	$e_{2g}, \dots$
14	.352	1.286	$6+2 \times 16$	$e_{2g}, \dots$
15	.132	1.506	$(844)+10^{(5)}$	b_{2g}
16	.116	1.522	$9+10^{(5)(7)(12)}$	b_{2g}
17	.095	1.543	$4+1^{(7)(12)}$	b_{2g}
18	.085	1.553	8	e_{2g}
19 ⁽⁸⁾	.073	1.565	$(844)^{(5)}+2 \times 16$	e_{2g}
20	.058	1.580	$8(S)^{(6)}$ $9+2 \times 16?$	e_{2g} e_{2g}
21 ⁽⁸⁾	.045	1.594	$4+2 \times 11$	b_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
22	28.033	1.605	10+1	e_{1g}
23	.011	1.627	2x18	a_{1g}, e_{2g}
24	27.991	1.647	2x16+1 2x5	a_{1g}, e_{2g} a_{1g}
25	.956	1.692	2x(844) ⁽⁵⁾⁽⁹⁾	a_{1g}, e_{2g}
26	.934	1.704	(844)+9 ⁽⁵⁾⁽⁹⁾	a_{1g}, e_{2g}
27	.908	1.730	2x9 ⁽⁵⁾⁽⁹⁾	a_{1g}, e_{2g}
28	.869	1.769	5+1	b_{2g}
29	.852	1.786	(844)+1	e_{2g}
30 ⁽⁸⁾	.842	1.796	4+2x4?	b_{2g}
31	.828	1.810	9+1	e_{2g}
32 ⁽⁸⁾	.799	1.840	(844)+2x11 ⁽¹⁰⁾	e_{2g}
33	.766	1.872	9+2x11	e_{2g}
34	.750	1.888	1+1	a_{1g}
35 ⁽⁸⁾	.733	1.905	6+2x10	e_{2g}
36	.717	1.921	4+2x10 2x12.	b_{2g} a_{1g}
37 ⁽⁸⁾	.698	1.940	2x11+1 ⁽¹¹⁾	a_{1g}
38 ⁽⁸⁾	.671	1.967	?	
39	.611	2.028	9+2x10	$e_{2g}, \dots$
40 ⁽⁸⁾	.593	2.045	(844)+2x4	e_{2g}
41 ⁽⁸⁾	.572	2.066	9+2x4	e_{2g}
42	.553	2.085	(844)+6+10	e_{1g}, b_{2g}
43	.538	2.100	9+6+10	e_{1g}, b_{2g}
43 ⁽⁸⁾	.500	2.135	6+8	a_{1g}, e_{2g}
44	.454	2.184	6+10+1	b_{2g}
45	.448	2.190	9+2x10	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
46	27.435	2.203	4+10+1	e_{2g}
47	.424	2.214	8+10	b_{2g}
48	.414	2.224	$\left\{ \begin{array}{l} 9+2 \times 5 \\ 6+2 \times 16+1 \end{array} \right.$	e_{2g}
49	.407	2.231		e_{2g}
50	.384	2.254	8+2x16	$e_{2g}, \dots$
51	.373	2.265	7 6+9+5	e_{2g} b_{2g}, e_{1g}
52	.340	2.298	2	a_{1g}
53 ⁽⁸⁾	.262	2.376	4+5+1 ⁽¹¹⁾	a_{1g}
54 ⁽⁸⁾	.249	2.389	(844)+4+1 ⁽⁵⁾	e_{1g}
55	.228	2.410	9+4+1 ⁽⁵⁾⁽¹¹⁾	e_{1g}
56	.219	2.419	(844)+2x17 ⁽⁵⁾ 9+8	e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
57	.195	2.443	9+2x17 ⁽⁵⁾ (844)+10+1 ⁽⁵⁾	e_{2g} b_{2g}
58	.174	2.464	9+10+1 ⁽¹²⁾⁽⁵⁾	b_{2g}
59	.144	2.494	4+2x1 ⁽¹²⁾ 8+1	b_{2g} e_{2g}
60	.119	2.517	8+1(S)	e_{2g}
61	.101	2.538	4+2x11+1	b_{2g}
62	.089	2.549	8+2x11 ⁽¹³⁾	e_{2g}
63	.067	2.571	2x18+1	a_{1g}, e_{2g}
64	.048	2.591	2x5+1 2x16+2x1	a_{1g} a_{1g}, e_{2g}
65	.025	2.613	9+2x9 ⁽¹⁴⁾ 5+6+2x4 9+4+2x6?	e_{2g} e_{1g} b_{2g}
66	26.989	2.649	(844)+9+1	a_{1g}, e_{2g}
67	.963	2.676	2x9+1 2x19	a_{1g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
68	26.927	2.711	5+2x1	b_{2g}
69	.909	2.729	(844)+2x1	e_{2g}
70	.886	2.752	9+2x1 8+2x4 (15)	e_{2g} e_{2g}
71	.864	2.775	9+2x1(S)	e_{2g}
72	.846	2.792	6+8+10 (844)+2x11+1	e_{1g}, b_{2g} e_{2g}
73	.827	2.811	9+2x11+1 8+4+10	e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
74	.807	2.831	1+2x1	a_{1g}
75	.794	2.844	6+7	a_{1g}, e_{2g}
76	.775	2.863	2x12+1	a_{1g}
77	.764	2.874	8+2x10	e_{2g}
78 ⁽⁸⁾	.717	2.921	4+5+2x9	e_{1g}, b_{2g}
79	.672	2.967	9+2x6+1 7+2x16	e_{2g} e_{2g}
79'	.663	2.976	(844)+6+8	e_{2g}
80	.641	2.998	9+6+8	e_{2g}
81	.630	3.008	9+2x4+1	e_{2g}
82	.622	3.016	4+8+9 6+(844)+10+1	b_{2g}
83	.601	3.037	6+9+10+1	e_{1g}, b_{2g}
84	.566	3.072	8+9+10	e_{1g}, b_{2g}
85	.536	3.102	2x8 ⁽¹⁶⁾ (844)+7	e_{2g}
86	.515	3.123	9+7 ⁽¹⁶⁾	a_{1g}, e_{2g}
87	.510	3.128	} 9+2x10+1 ⁽¹⁶⁾ 4+10+2x1	e_{2g}
88	.493	3.145		e_{2g}
89	.483	3.155		b_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
90	26.470	3.168	9+2	e_{2g}
90 ⁽⁸⁾	.458	3.180	9+2x5+1	e_{2g}
91	.442	3.196	8+2x16+1	e_{2g}
92	.431	3.207	8+2x5 7+1	e_{2g} e_{2g}
93	.404	3.234	8+(844)+5	b_{2g}
94	.380	3.258	8+9+5 8+2x(844)	b_{2g} e_{2g}
95	.374	3.264	8+(844)+9	e_{2g}
95 ¹	.353	3.285	8+2x9	e_{2g}
96 ⁽⁸⁾	.321	3.317	8+5+1	e_{1g}
97 ⁽⁸⁾	.311	3.327	10+2x9	e_{1g}
98 ⁽¹⁷⁾	.280	3.358	(844)+2x17+1	e_{2g}
99	.264	3.374	9+2x17+1 (844)+10+2x1	e_{2g} b_{2g}
100	.236	3.402	9+10+2x1 ⁽¹²⁾ 4+6+8+10 ⁽¹⁹⁾	b_{2g} a_{1g}, e_{2g}
101	.201	3.437	4+3x1 ⁽¹²⁾ 8+2x1	b_{2g} e_{2g}
102	.176	3.462	8+2x1(S)	e_{2g}
103	.151	3.487	} 8+2x11+1	e_{2g}
104	.142	3.496		
105	.126	3.513	2x18+2x1	a_{1g}, e_{2g}
106 ⁽⁸⁾	.115	3.523	?	
107	.104	3.534	2x16+3x1	a_{1g}, e_{2g}
108	.090	3.548	4+5+6+8 ⁽¹⁸⁾ 5+6+2x4+1	b_{2g} e_{1g}, b_{2g}
109 ⁽⁸⁾	.057	3.581	(844)+9+2x1	a_{1g}, e_{2g}
110	.023	3.615	2x9+2x1 6+8+(844)+10 ⁽²⁰⁾	a_{1g}, e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
111	25.990	3.648	$6+8+9+10^{(20)}$ $4+5+10+8$	b_{2g}, e_{1g} b_{2g}
112	.982	3.656	$5+3 \times 1$ $4+(844)+10+8$	b_{2g} a_{1g}, e_{2g}
113	.968	3.670	$(844)+3 \times 1$	e_{2g}
114	.960	3.678	$4+9+10+8^{(20)}$	a_{1g}, e_{2g}
115	.945	3.693	$9+3 \times 1$ $8+2 \times 4+1$	e_{2g} e_{2g}
116	.924	3.714	(S)	e_{2g}
117	.891	3.747	$8+4+10+1$	a_{1g}, e_{2g}
118	.866	3.772	$1+3 \times 1$	a_{1g}
119	.858	3.780	$6+7+1$	a_{1g}, e_{2g}
120	.841	3.797	$2 \times 12+2 \times 1$	a_{1g}
121	.824	3.814	$8+2 \times 10+1$ $8+7^{(19)}$	e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
122 ⁽⁸⁾	.804	3.834	$6+9+8+5^{(20)}$	e_{1g}, b_{2g}
123	.793	3.845	$8+2$	e_{2g}
124 ⁽⁸⁾	.771	3.867	$14+20$	e_{2g}
125 ⁽⁸⁾	.755	3.883	$8+2 \times (844)+10$	b_{2g}
126	.733	3.905	{ $8+(844)+9+10$ $6+(844)+3 \times 5^{(20)}$	b_{2g}
127	.724	3.914		b_{2g}
128	.700	3.938	{ $8+2 \times 9+10$ $6+9+3 \times 5^{(20)}$ $(844)+2 \times 8$	b_{2g}
129	.695	3.943		b_{2g} e_{2g}
130	.673	3.965	$9+2 \times 8$	$e_{2g}, \dots$
131	.645	3.993	$9+2 \times 8(S)$	e_{2g}
132	.627	4.011	$8+9+10+1$	e_{1g}, b_{2g}
133	.599	4.039	$(844)+8+2 \times 5$ $(844)+7+1^{(21)}$	a_{1g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
134	25.571	4.067	$9+8+2 \times 5^{(20)}(19)$ $9+7+1$	a_{1g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
135	.554	4.085	$4+10+3 \times 1$	e_{2g}
136	.543	4.096	$8+10+2 \times 1$	b_{2g}
137 ⁽⁸⁾	.532	4.106	$9+2+1$	a_{1g}
138	.524	4.114	$8+2 \times 9+5^{(20)}$	b_{2g}, e_{1g}
139 ⁽⁸⁾	.515	4.124	$9+2 \times 5+2 \times 1?$	e_{2g}
140 ⁽⁸⁾	.507	4.131	?	
141	.501	4.138	$8+2 \times 16+2 \times 1$	e_{2g}
142	.486	4.152	$8+2 \times 5+1$	e_{2g}
143	.465	4.173	$8+(844)+5+1$	b_{2g}
144	.442	4.196	$8+9+5+1$ $8+2(844)+1$	b_{2g} e_{2g}
145	.434	4.204	$8+(844)+9+1$	e_{2g}
146	.411	4.227	$8+2 \times 9+1$	$e_{2g}, \dots$
147	.337	4.301	$(844)+10+3 \times 1^{(22)}$	b_{2g}
148	.308	4.330		
149	.297	4.341	$4+6+8+10+1$ $9+10+3 \times 1$	e_{2g} b_{2g}
150 ⁽⁸⁾	.282	4.357	$4+10+2 \times 8^{(20)}$	a_{1g}, e_{2g}
151	.261	4.377	$4+4 \times 1$ $8+3 \times 1$	b_{2g} e_{2g}
152	.235	4.403	(S)	e_{2g}
153	.214	4.424	$8+2 \times 11+2 \times 1$	e_{2g}
154	.157	4.481	$4+5+6+8+1$	b_{2g}
155	.053	4.585	$4+5+10+8+1$ $5+10+2 \times 8^{(20)}(19)$	b_{2g} e_{2g}
156	.021	4.617	$(844)+6+8+2 \times 5^{(23)}$	e_{2g}, a_{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{6h}}$
157	25.006	4.632	8+2x4+2x1 9+4x1	e_{2g} e_{2g}
158	24.996	4.642	9+6+8+2x5 ⁽²³⁾ 8+2x8 ⁽²³⁾	e_{2g}, a_{1g} e_{2g}
159	.965	4.673	(S)	e_{2g}
160	.923	4.715	6+7+2x1	a_{1g}, e_{2g}
161	.898	4.740	2x12+3x1	a_{1g}
162	.883	4.756	2x8+2x5 ⁽¹⁹⁾ 8+7+1 8+2x10+2x1	a_{1g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
163	.862	4.776	6+9+8+5+1	b_{2g}, e_{1g}
164	.848	4.790	8+2+1	e_{2g}
165	.758	4.880	(844)+2x8+1	e_{2g}
166 ⁽²⁴⁾	.728	4.918	9+2x8+1 ⁽¹⁷⁾	e_{2g}
167	.354	5.292	4+6+8+10+2x1 9+10+4x1	e_{2g} b_{2g}
168	.324	5.322	4+5x1 8+4x1	b_{2g} e_{2g}
169	.284	5.362	8+2x11+4x1	e_{2g}
170	.230	5.416	4+5+6+8+2x1	b_{2g}
171	.112	5.534	5+10+2x8+1	e_{2g}
172	.078	5.568	2x8+3x5 ⁽¹⁹⁾ (844)+6+8+2x5+1	b_{2g} e_{2g}
173	.055	5.591	9+6+8+2x5+1 8+2x8+1	e_{2g} e_{2g}
174	23.815	5.831	(844)+2x8+2x1	e_{2g}
175	.799	5.847	9+2x8+2x1	e_{2g}
176	.179	6.467	5+10+2x8+2x1	e_{2g}
177	.144	6.502	(844)+6+8+2x5+2x1	e_{2g}
178	.117	6.529	9+6+8+2x5+2x1 8+2x8+2x1	e_{2g} e_{2g}

Notes sur la phosphorescence du C_6D_6

- (1) La phosphorescence, pour le même temps de pose est beaucoup plus intense que la fluorescence. Pour le C_6H_6 c'est le contraire (il faut préciser que les deux spectres F et P sont pris simultanément sur la même plaque au cours de la même excitation).
- (2) Des bandes de ce type ont été analysées par d'autres auteurs comme le résultat du couplage de l'excitation électronique avec les vibrations du réseau cristallin de la matrice. Nous pensons que c'est une solution de facilité : la bande, une fois analysée comme "Lattice vibration" est rangée et oubliée, et des erreurs d'interprétation s'ensuivent (voir la discussion sur les bandes "chaudes" en première partie, Chap.VI). Nous préférons nous tenir au point d'interrogation tant que les preuves ne sont pas concluantes.
- (3) Des deux modes de la classe B_{2g} , c'est le 4 qui est le plus actif ; dans le D_0 c'est le 5 le plus actif. Dans les analyses des spectres P des autres dérivés isotopiques, on observe une variation quasi-monotone du rapport d'activité des deux modes en fonction du degré de deutération.
- (4) Notez la faible intensité des bandes analysées en termes de modes et combinaisons de symétrie e_{1g} . Cette remarque est importante pour la discussion sur le couplage spin-orbite (en seconde partie, Chap.IV).
- (5) Fréquence très particulière :) chaque fois que le mode 9 est actif (seul ou en combinaison avec d'autres modes) on observe systématiquement à environ 22 cm^{-1} vers le bleu une bande (avec $1/3$ de l'intensité de la première) qui peut être analysée en termes de cette fréquence 844 cm^{-1} . Nous l'attribuons à la combinaison des modes $11+16$ de symétrie totale e_{2g} en résonance avec $9(e_{2g})$. La fréquence de ce dernier que l'on mesure (bande 10) serait une "fréquence perturbée". Si cette interprétation est correcte on risque de ne pouvoir jamais mesurer la "vraie" fréquence du mode 9 en C_6D_6 (la même situation existe en C_6H_6 pour le mode 8 et la combinaison $6+1$).
- (6) Voir note 6 en analyse I.
- (7) Nous constatons que dans le voisinage de transitions intenses de symétrie e_{2g} se trouvent des transitions d'intensité non négligeable à symétrie b_{2g} (voir dans les commentaires la critique sur les interprétations d'Albrecht de la polarisation de la phosphorescence ; voir aussi Chap.IV, seconde partie, sur le couplage spin-orbite).
- (8) Voir note 5 en analyse 1.
- (9) La largeur de ces trois bandes est environ trois fois plus grande que la moyenne dans le reste du spectre.
- (10) La bande est très faible et diffuse, mesure donc imprécise, ce qui pourrait expliquer l'écart anormal entre les bandes 32 et 33.
- (11) La tête de cette progression ($2x11$) n'est pas visible car dans ce type de spectrographe (Reosc) l'intensité au début du spectre est très faible.
- (12) La bande 59 est très large ; l'intensité de la bande 58, second membre de la progression qui débute en bande 16, est trop grande ; le second membre de la progression intense qui démarre en bande 17 n'est pas visible. Cet ensemble de faits "anormaux" pourrait être expliqué en supposant une sorte de résonance entre les niveaux $9+10$ (symétrie totale

b_{2g}) et $4+1$ (symétrie totale b_{2g}). Alors la bande manquante a été repoussée jusqu'à superposition avec la transition $8+1$ (bande 59). Voir aussi note 7 ci-dessus.

- (13) Nous avons par la présence de cette combinaison un moyen indépendant pour déterminer la fréquence du mode 11, qui rentre en combinaison pour donner lieu à la "fréquence particulière" 844 cm^{-1} ; l'autre mode (16) peut être fixé en fréquence à partir de la bande 6. La "vraie" fréquence de la combinaison $11+16 \sim 849 \text{ cm}^{-1}$; le niveau a été donc repoussé de 5 cm^{-1} par l'interaction avec le mode 9.
- (14) Si cette attribution était la seule possible pour la bande 65 il y a un écart considérable $v_{\text{cal.}} - v_{\text{mes.}} \approx + 15 \text{ cm}^{-1}$, ce qui laisse supposer une forte anharmonicité pour le second harmonique de ce mode. Cependant, l'attribution $5+6+2 \times 4$ est aussi très probable. Quoiqu'il en soit il faut remarquer la très faible intensité de la bande 65 (en tenir compte lors de la discussion sur la géométrie de l'état T_1).
- (15) La superposition de la combinaison $8+2 \times 4$ explique le rapport anormalement grand d'intensité entre les deux membres de l'interaction $9+2 \times 1$ et $(844)+2 \times 1$ (bande 69).
- (16) La superposition de toutes ces transitions pourrait expliquer l'imprécision dans la mesure.
- (17) La mesure de cette bande est imprécise à cause de la superposition d'une raie du Hg de la lampe d'excitation.
- (18) La différence en fréquence entre les bandes 108 et 65 est trop faible (935 cm^{-1} ; la fréquence de la base des progressions, mode 1, est de 944 cm^{-1}) ; d'autre part l'intensité de la bande 108 est plus grande que celle de la 65. On pourrait penser que la progression 3×9 aurait un comportement tout à fait particulier, en accord avec les hypothèses d'un benzène non-hexagonal à l'état triplet. Cependant la bande 108 ne peut pas être analysée comme $3 \times 9+1$ car, en même temps, on devrait observer la série $(844)+2 \times 9+1$, etc., or ce n'est pas le cas. La seule explication, à notre avis, est le démarrage de la progression $4+5+6+8+n \times 1$, qui est d'ailleurs très active en C_6H_6 . C'est encore une preuve que l'intensité de la combinaison 3×9 est presque nulle.
- (19) Attribution justifiée par le critère d'augmentation d'intensité.
- (20) On remarquera, comme c'est le cas en C_6H_6 , la considérable activité de ces combinaisons à plusieurs quanta des modes e_{2g} , b_{2g} et e_{1g} .
- (21) L'écart entre les deux composantes de l'interaction $9+8+2 \times 5$ et $(844)+8+2 \times 5$ n'est pas normal, mais à la bande 133 se superpose une raie du Hg, ce qui rend la mesure imprécise.
- (22) Mesure imprécise à cause des raies du Hg.
- (23) La bande 158 est complexe, comme le prouve sa largeur ; d'autre part il est impossible d'analyser la bande 156 autrement que comme une "composante (844)" de la bande 158 ; donc en 158 le mode 9 entre en combinaison ; en plus la forte intensité de la "composante (844)" prouve que la presque totalité de l'intensité de 158 vient de la transition où le mode 9 est excité. La conséquence est immédiate : même si la combinaison 3×8 est présente en bande 158 sa contribution à l'intensité totale de la bande est très petite. Ce point est très important pour la discussion sur la géométrie de l'état T_1 .
- (24) Voir note 23 en analyse II.

2.- COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES I à IV

2.1.- SYMETRIE DES MODES ET COMBINAISONS ACTIFS EN FLUORESCENCE

Nos analyses I et III montrent l'activité très forte des modes et combinaisons à symétrie e_{2g} ; parmi les modes : $I_6 \gg I_7 > I_9 \gtrsim I_8$. Le cas de 8 est assez délicat ; en réalité nous ne pouvons pas dire si son activité est réelle car dans le C_6H_6 sa présence est masquée par la résonance de Fermi, et dans le C_6D_6 il se superpose à la bande satellite (S) ; de toute façon un fait est certain : son activité, au mieux, est très faible.

On trouve ensuite des modes et combinaisons à symétrie a_{1g} ; les modes : $I_1 > I_2$; le cas de ce dernier se complique dans le C_6H_6 à cause d'une perturbation par le mode 7 (voir plus loin). On observe aussi des combinaisons du type 2.X (où X est un des modes normaux) ; en général quand X est un mode dégénéré la bande a une intensité moyenne, mais quand il s'agit d'une vibration non dégénérée la bande est très faible. L'étude des spectres en phase gazeuse⁽¹⁾⁽²⁾ montre la présence de ces harmoniques des vibrations dégénérées avec des activités relatives comparables à celles que nous observons. Il faut donc supposer que c'est la composante à symétrie e_{2g} qui est active ($e_{2g} \times e_{2g} \rightarrow a_{1g}, a_{2g}, e_{2g}$). Nous allons donc supposer la même chose chez nous et conclure que les bandes dont la symétrie est a_{1g} sont très faibles.

On détecte encore le mode 10 et quelques combinaisons à symétrie e_{1g} , le tout extrêmement faible.

2.2.- SYMETRIE DES MODES ET COMBINAISONS ACTIFS EN PHOSPHORESCENCE

Les analyses II et IV montrent l'activité très forte des modes et combinaisons à symétrie e_{2g} ; les modes actifs : $I_8 > I_9 \gg I_7 \approx I_6$; viennent ensuite des modes et combinaisons à symétrie b_{2g} ; leur contribution à l'intensité totale du spectre de phosphorescence peut être évaluée entre 20 et 30 % ; les modes actifs : $I_5 > I_4$ dans le C_6H_6 ; par contre, $I_4 > I_5$ dans le C_6D_6 .

Il y a encore des modes et combinaisons faiblement actifs (à peu près la même activité qu'en fluorescence) de symétrie a_{1g} ; les modes $I_1 > I_2$; et encore plus faibles le mode 10 et des combinaisons à symétrie e_{1g} .

2.3.- L'EFFET DE MATRICE ET LA SYMETRIE EFFECTIVE DES FONCTIONS D'ONDE ELECTRONIQUES

La théorie de groupes prévoit seulement pour la transition ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ l'activité des modes e_{2g} à l'exclusion de toute autre symétrie ; ceci est vérifié pour le spectre en phase gazeuse⁽¹⁾⁽²⁾ ; or, dans nos spectres on trouve en plus a_{1g} et e_{1g} ; leurs intensités comparées à celles des perturbations e_{2g} montrent qu'il s'agit d'un effet de second ordre : certainement une perturbation introduite par le champ, qui doit régner dans la cavité d'inclusion, sur les fonctions d'onde électroniques du benzène. Nous pouvons évaluer la symétrie minimum effective de ces fonctions d'onde à l'aide de la théorie de groupes et des tableaux (de caractères et de corrélation) du chapitre I (seconde partie). En effet la transition ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ en D_{6h} devient ${}^1B_{3u} \rightarrow {}^1A_g$ en V_h ; pour cette transition la théorie prévoit l'activité des modes $a_g(X)$, $b_{1g}(Y)$ et $b_{2g}(Z)$; ces trois modes en V_h corréleront avec a_{1g} , e_{2g} , a_{2g} et e_{1g} en D_{6h} ; sauf pour a_{2g} , ils ont les symétries trouvées dans nos spectres. Il n'est pas surprenant l'absence des modes et combinaisons à symétrie a_{2g} dans nos spectres : la perturbation de la matrice est un effet de second ordre et déjà le mode $\nu_{10}(e_{1g})$ est à peine visible. Nous disons donc pour conclure que les symétries a_{1g} et e_{1g} trouvées dans nos spectres du $C_6H_6(C_6D_6)$ en solution dans le cyclohexane sont dues à l'effet de matrice et que, très probablement, la symétrie de la molécule à l'état fluorescent est V_h .

Si l'on applique le même raisonnement à la transition ${}^3B_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$, d'abord en faisant abstraction de la multiplicité de l'état phosphorescent, en ne considérant que les symétries orbitales, on arrive aux mêmes conclusions, les symétries e_{2g} et b_{2g} sont permises en D_{6h} et a_{1g} et e_{1g} apparaissent à cause de la matrice. (Dans la première partie, Chap.II nous avons montré comment l'effet de matrice semble aller dans le même sens pour les deux états électroniques en question). Si maintenant nous tenons compte du couplage S-O (voir seconde partie, Chap.IV) la symétrie e_{1g} devient permise ; cependant dans nos spectres les bandes e_{1g} sont trop faibles pour que ce soit un effet intramoléculaire. Cette constatation est importante pour la discussion du mécanisme de la perturbation vibro-spin-orbitale (voir Chap.IV).

2.4.- CRITIQUE DES HYPOTHESES DE SPANGLER

Spangler et al.⁽³⁾ ont étudié les spectres d'absorption, fluorescence et phosphorescence du benzène (C_6H_6) dans des conditions expérimentales

similaires aux notres. Cependant ces spectres, pris avec un spectrographe Bausch et Lomb ("medium quartz") sont similaires en dispersion à ceux que nous avons publiés⁽⁴⁾, mais de cinq à six fois inférieures aux spectres que nous avons obtenus avec le Reosc ; nos mesures, donc, sont d'une plus grande précision.

Mis à part le fait que, sauf pour les bandes les plus intenses, nous sommes très souvent en désaccord avec leurs attributions et que leur présentation de l'analyse (addition de nombres-fréquences et non pas par le nombre qui caractérise le mode, comme nous l'avons fait dans nos analyses) se prête à maintes confusions, nous voudrions critiquer un certain nombre de leurs conclusions :

1) En général, et pour l'émission, ils sont d'accord avec notre hypothèse, formulée il y a déjà un certain nombre d'années⁽⁴⁾, d'une réduction de symétrie de $D_{6h} \rightarrow V_h$ pour le C_6H_6 en solution solide dans le cyclohexane ; cependant en absorption ils trouvent deux faibles bandes à 38090 et 38489 cm^{-1} , qu'ils attribuent à l'excitation de 4' (365 cm^{-1}) et 5' (775 cm^{-1}) respectivement à l'état excité. Ils pensent en conséquence que la réduction de symétrie des fonctions d'onde électroniques doit être plus importante que V_h . Nous avons aussi obtenu les spectres d'absorption du benzène et de quelques dérivés isotopiques deutériés en solution solide dans le cyclohexane ; lors de l'analyse nous nous sommes heurtés à des difficultés considérables en ce qui concerne les fréquences de vibration ; cependant dès maintenant nous sommes en mesure d'indiquer que, contrairement à ce que l'on observe en émission où les fréquences (de l'état fondamental) ne diffèrent sensiblement pas de celles que l'on observe en phase gazeuse, en absorption toutes les fréquences (de l'état excité) des vibrations hors le plan sont modifiées⁽⁵⁾ considérablement^(*). La bande à 365 cm^{-1} de l'origine électronique correspond sans aucun doute à la bande "chaude" $0,0+6'-16+16'$, comme le montre l'étude du spectre d'absorption en fonction de la température (voir première partie, Chap.VI) ; cette étude nous permet d'établir la fréquence de la vibration $16' = 257 cm^{-1}$ (243 cm^{-1} dans le gaz) ; maintenant si nous supposons que la vibration $11'$ voit sa fréquence légèrement augmentée : de 513 cm^{-1} (dans le

(*) Il est facile de concevoir qu'à l'état excité, l'interaction entre la molécule incluse, "gonflée" par l'excitation, et la cage d'inclusion soit plus grande qu'à l'état fondamental.

gaz) jusqu'à 520, nous avons expliqué aussi l'autre bande à 775 cm^{-1} : $11'(a_{2u})520 + 16'(e_{2u})257 = 777(e_{2g})$, qui trouve sa parfaite correspondance en émission (voir analyse I, bande 12). Il n'y a plus besoin d'invoquer une réduction supplémentaire de symétrie.

2) Le second point concerne l'interprétation de plusieurs bandes, cette fois-ci en fluorescence et phosphorescence en termes des modes 16 et 17 de la classe E_{2u} , qui éclateraient en deux composantes à cause de la perte de symétrie par inclusion dans le "site". 16(405 cm^{-1} dans le gaz) éclaterait en deux composantes : 405 et 422 ; 17(965 cm^{-1} dans le gaz) donnerait 967 et 981. Nous avons vérifié que toutes ces bandes en question peuvent être parfaitement analysées sur la base de fréquences de la phase gazeuse (comparer nos analyses, ce travail, à ceux de Spangler⁽³⁾) ; le cas est frappant, par exemple pour les bandes à 1831 cm^{-1} (Spangler : $0,0-2 \times 422-992$; pour nous c'est la bande 34, analyse I qui est aisément interprétée comme $10(846)+5(990)=1837$, et nous mesurons 1835) ; à 1959 cm^{-1} (Spangler : $0,0-2 \times 981(e_{2u})$; chez nous c'est la bande 36, analyse I, qui est interprétée sans aucune ambiguïté comme $6(608)+2 \times 11(676) = 1960$, mesurée 1961). Et ainsi de suite. Nous analysons donc l'ensemble de nos spectres avec une cohérence remarquable sans faire des hypothèses trop compliquées, comme celles de l'éclatement d'un mode dégénéré en deux composantes, car on est en droit de se poser la question : pourquoi les autres modes dégénérés n'éclatent pas à leur tour ?

3) Pour terminer avec notre critique, nous dirons que la source de leurs erreurs d'interprétation vient de ne pas avoir compris trois phénomènes capitaux : 1) La grande complexité introduite dans les spectres par la résonance de Fermi entre les niveaux 8 et 6+1 ; 2) La grande activité des modes et combinaisons à symétrie b_{2g} dans la phosphorescence compliquée avec la quasi-dégénérescence en énergie des modes 1 et 5, et 3. Le rôle important joué par les combinaisons multiples des modes 4,5,6,8,9 et 10, plus marqué en phosphorescence cependant qu'en fluorescence.

2.5.- LA STRUCTURE GENERALE DES SPECTRES ET LA QUESTION DES HARMONIQUES DES VIBRATIONS e_{2g}

2.5.1.- La structure en fluorescence. L'intensité des bandes où les modes normaux de vibration de la classe E_{2g} sont excités est donnée au tableau I. Mises à part les bandes (a_{1g}, e_{1g}) dues à l'effet de matrice le spectre ressemble étrangement à celui du gaz (quand dans ce dernier on supprime les

bandes chaudes, par exemple, par excitation avec lumière monochromatique sur la bande d'absorption $[0,0]-6(608^{(6)})$. Les progressions sont construites exclusivement sur la base du mode de "respiration" $1(991 \text{ cm}^{-1})$, totalement symétrique. Les têtes de progressions sont formées par les fondamentales (indiquées au paragraphe 2.1) ; par les combinaisons binaires $2.X$; par les combinaisons ternaires $Y+2.X$ (de ces combinaisons ternaires les plus intenses se forment avec $Y=6$, viennent ensuite 7 et 9 ; sur 8 on ne peut rien dire à cause de la résonance de Fermi) ; par des combinaisons binaires $Y+X$ où $\Gamma_{\text{Tot.}} = e_{2g}$ (notamment les combinaisons $11+16$, $4+10$, $5+10$) ; il y a aussi des têtes de progression faibles formées par des combinaisons de trois et quatre quanta des modes e_{2g} , e_{1g} et b_{2g} .

2.5.2.- Comparaison avec les calculs vibroniques d'Albrecht.

Cet auteur⁽⁷⁾ a fait des calculs, dans le cadre de la théorie Herzberg-Teller (voir cette seconde partie, Chap.II), pour déterminer les activités des modes e_{2g} dans deux transitions électroniques $B_{2u}, B_{1u} \rightarrow A_{1g}$ du benzène. Ses résultats qui donnent la contribution de chaque mode à la force d'oscillateur total (voir tableau II en réf.(7)) ont été réduits à une valeur relative sur une base 10 pour pouvoir les comparer à nos estimations d'intensité relative sur trace densitométrique. Avant de commenter ce tableau, il faudrait faire quelques observations ; d'abord, nous avons mesuré les intensités de nos bandes

Tableau I - Activité relative des modes e_{2g} dans les transitions $B_{2u}, B_{1u} \rightarrow A_{1g}$

Mode	C_6H_6				C_6D_6			
	B_{2u}		B_{1u}		B_{2u}		B_{1u}	
	Mes. (1)	Calc. (2)	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.
ν_6	10	10	3	2	10	10	0,7	2
ν_7	3	0,04	2	0,1	4	0,05	1,5	0,5
ν_8	0,5	2	10	10	1	3	10	10
ν_9	1	~ 0	6,5	0,8	0,5	0,6	5	~ 0

(1) Ce travail

(2) Calculé par Albrecht (cf.réf.7)

par la hauteur des pics de la trace densitométrique, ce qui est un procédé assez grossier (voir Chap.VI, première partie) ; cependant nous estimons que les valeurs que nous donnons sont bonnes dans une marge de $\pm 20 \%$. Ensuite les calculs d'Albrecht concernent des transitions où l'on n'a pas tenu compte des interdictions de spin ; des transitions entre deux états de même multiplicité. Dans notre cas, pour l'état B_{1u} nos mesures concernent une transition interdite par changement de multiplicité. Cependant, comme nous le verrons plus loin, le couplage spin-orbite ne semble pas influencer la structure vibrationnelle d'une transition interdite par symétrie et par spin à la fois.

Revenons donc au tableau I ; nous y voyons que le calcul rend bien compte du fait que dans la transition $B_{2u}-A_{1g}$ c'est bien le mode 6 qui est de loin le plus actif, tandis que dans la transition $B_{1u}-A_{1g}$, c'est le mode 8 le plus actif. Ceci mis à part, le désaccord est presque total pour tous les autres modes du point de vue quantitatif et aussi en ce qui concerne leurs activités relatives. Et ce qui est surtout frappant : le calcul est incapable de prévoir la très grande activité observée en phosphorescence pour le mode 9.

2.5.3.- *La structure en phosphorescence.* L'intensité des modes e_{2g} est donnée au tableau I ; les fondamentales actives sont signalées au paragraphe 2.1 ; toutes les progressions sont exclusivement construites sur la base de 1, et surtout aucune progression ne semble être construite sur aucune des vibrations e_{2g} (voir paragraphe suivant). A part les fondamentales, les têtes de progressions consistent en : des combinaisons binaires du type $2.X$ (quand X est une vibration dégénérée les bandes sont plus intenses ; voir la remarque sur l'effet de matrice au § 2.1) et du type $X+Y$ où la symétrie du produit est e_{2g} ou b_{2g} ; des combinaisons ternaires du type $X+2.Y$ dont les plus intenses sont celles où $X = 8$, sauf pour la combinaison $9+2 \times 8$ qui est très intense (il faut remarquer qu'en fluorescence cette combinaison présente aussi une intensité relativement grande) ; il y a encore des combinaisons ternaires du type $X+Y+2$ où rentrent les modes 6, 8, 9, 4, 5 et 10 et dont la symétrie totale est soit e_{2g} , soit b_{2g} ; ensuite, et ce qui est très intéressant des combinaisons à quatre et surtout à cinq quanta de ces mêmes modes donnent naissance à des progressions très intenses (voir § suivant).

2.5.4.- *La question des harmoniques des vibrations e_{2g} et critique des calculs et interprétations de Nieman.* Dans toutes les analyses précédentes de la phosphorescence du benzène⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁸⁾ (et du benzène perdeutééré⁽⁴⁾)

la bande à environ 4762 cm^{-1} de l'origine électronique (pour le C_6D_6 , elle se place à environ 4642 cm^{-1}) a été analysée comme le second harmonique du mode 8 (3×8). Cette attribution a été employée comme un argument de poids par les supporteurs de la thèse de la déformation intrinsèque de la molécule à l'état triplet⁽⁹⁾, car la théorie prévoit la construction des progressions sur la base des vibrations e_{2g} les plus actives (8 et 9) dont seulement les membres impairs auraient une activité certaine. Cependant dans les présentes analyses nous avons changé d'avis pour des raisons fort pertinentes (analyses précises des spectres à plus grande résolution -voir notes aux analyses II et IV). Maintenant nous sommes en situation de dire que les bandes à trois quanta d'une vibration e_{2g} (notamment 9 et 8), aussi bien en phosphorescence qu'en fluorescence, sont extrêmement faibles et en tout cas elles doivent (par exemple) être analysées non comme 3×8 , mais comme $8 + 2 \times 8$ en suivant la règle générale de construction de ces spectres.

Nieman⁽¹⁰⁾ dans le cadre du formalisme Herzberg-Teller, développé par Albrecht (voir seconde partie, Chap.II) a calculé les intégrales de recouvrement vibrationnel (facteur F-C) pour essayer d'évaluer les intensités relatives des transitions vibroniques dans le spectre de phosphorescence du benzène.

Tableau II - Intensité des bandes dans la phosphorescence du C_6H_6

Progression	Nieman	Lopez
ν_8	10	10
ν_9	~ 4	6,5
$2 \times \nu_9$	0,07	0,3
$2 \times \nu_8$	0,13	1,3
$\nu_8 + \nu_9$	0,08	0,6
$\nu_9 + 2 \times \nu_9$	0,15	0,3(*)
$\nu_8 + 2 \times \nu_8$	~ 2	0,6(*)
$\nu_9 + 2 \times \nu_8$	3,2	5
$\nu_8 + 2 \times \nu_9$	1,3	3

Les résultats (qualitatifs) de son calcul montrent que pour les modes e_{2g} on doit s'attendre à trouver comme têtes de progressions i , $3xi$, $i+2xj$, $5xi$, etc.; il trouve que ses propres résultats expérimentaux (voir tableau II) concordent parfaitement avec ces prévisions. Cependant avec nos propres estimations d'intensités relatives (tableau II), ils ne concordent pas du tout, surtout en ce qui concerne les rapports entre les combinaisons $2 \times 9 / 3 \times 9$ et $2 \times 8 / 3 \times 8$. La raison de cette discordance vient d'une incorrecte interprétation des spectres : il nous étonne beaucoup que Nieman, ayant travaillé à grande dispersion, ne

(*) Voir les notes pertinentes en analyses II et IV à propos des difficultés que l'on rencontre pour l'appréciation de la vraie intensité de ces transitions. Cependant nous sommes sûrs de donner ici une estimation généreuse !

se soit pas méfié de l'apparent renversement d'intensité des composantes de l'éclatement de Fermi (voir bandes 174 et 175 et les membres des progressions, 188 et 189, etc., de l'analyse II, ainsi que les notes pertinentes). Ce tableau nous donne maintenant la clef de pourquoi la combinaison 9+2x8 est plus active que 8+2x9 ; en effet, bien que 8 soit plus active que 9, cette activité est mitigée par son associée 2x9 qui est moins active que 2x8 ; si l'on fait les produits des activités des composantes de chaque bande, on trouve à peu près le même rapport :

$$\frac{A_{v_9} \times A_2 \times v_8}{A_{v_8} \times A_2 \times v_9} = \frac{6,5 \times 1,3}{10 \times 0,3} \approx 2,8$$

$$\frac{A_{v_9} + 2 \times v_8}{A_{v_8} + 2 \times v_9} = 1,67$$

compte tenu des imprécisions dans les mesures d'intensité.

D'autre part les calculs de Nieman ne prévoient pas du tout la grande activité des mélanges des cinq quanta des modes e_{2g} et b_{2g} , responsables précisément de la bande à tort analysée comme 3x8 !

2.6.- L'ACTIVITE DES MODES ET COMBINAISONS A SYMETRIE b_{2g} ET CRITIQUE DE L'INTERPRETATION D'ALBRECHT SUR LA POLARISATION DE LA PHOSPHORESCENCE EN MILIEU RIGIDE

Un autre résultat important de nos analyses est la constatation de la considérable activité des bandes à symétrie b_{2g} , qui n'a jamais été compris par les auteurs qui auparavant (nous-mêmes y compris) ont étudié la phosphorescence du benzène. Il y a d'ailleurs un fait, dû complètement au hasard des valeurs des fréquences, qui fait que, aussi bien dans le C_6H_6 que dans le C_6D_6 , à proximité, ou parfois même mélangé, à des transitions intenses à symétrie vibrationnelle e_{2g} on trouve toujours des transitions b_{2g} d'intensité relativement grande. Par exemple, dans le C_6H_6 la quasi-dégénérescence en énergie des modes 5(990 cm^{-1}) et 1(991 cm^{-1}) fait que sur la très intense progression 8+nx1 se superposent des transitions b_{2g} (et aussi e_{1g}) ; si on regarde dans la région autour de 1600 cm^{-1} nous trouvons les transitions 6+10(b_{2g}), 6+5(e_{1g}), 11+12(b_{2g}) et surtout 4+1(b_{2g}). Le cas est encore plus frappant chez le C_6D_6 ; dans la région de 1550 cm^{-1} nous trouvons, à côté de la transition 8(e_{2g}), les très intenses transitions 4+1(b_{2g}) et 9+10(b_{2g}).

Russell et Albrecht⁽¹¹⁾ ont étudié la polarisation de l'émission de la phosphorescence du C_6H_6 et C_6D_6 en solution rigide dans une matrice vitreuse à 77°K. L'analyse de leurs résultats montre une polarisation constante tout le long de la bande d'émission, mais cette polarisation est mixte : $\sim 70\%$ de l'émission de chaque bande est polarisée hors le plan et le reste dans le plan. Ces résultats servent d'appui à Albrecht⁽¹²⁾ pour développer une ingénieuse théorie qui montre la route suivie par la perturbation vibro-spin-orbitale qui rend cette transition permise (voir seconde partie, Chap.IV).

Regardons maintenant de plus près l'expérience de Russell et Albrecht ; ils emploient une solution rigide de benzène dans le 3-méthylpentane ; nous avons vu (première partie, Chap.II) que dans ces matrices les spectres de luminescence consistent en des très larges bandes ($\Delta \sim 200\text{ cm}^{-1}$) qui constituent exactement l'enveloppe de la structure fine que nous observons dans nos solutions de cyclohexane. Ceci dit et vues les analyses de nos spectres nous sommes en droit de nous poser la question suivante : quand ces auteurs mesurent la polarisation d'une bande, qu'ils pensent être une transition de symétrie pure e_{2g} , ne sont-ils pas, réellement, en train de mesurer un ensemble de transitions à symétries e_{2g} , b_{2g} , et e_{1g} mélangées ? Car, en ce moment, la polarisation mixte observée est une conséquence directe des symétries mixtes ! La réponse à notre question ne peut être qu'expérimentale : il faudrait refaire les expériences d'Albrecht et Russell pour le benzène dans une matrice telle que le cyclohexane et mesurer la polarisation des quelques bandes où l'on est sûr qu'elles possèdent une symétrie pure.

2.7.- LES INTERACTIONS ENTRE NIVEAUX VIBRATIONNELS ET LES FREQUENCES DE VIBRATION

2.7.1. *La résonance du type Fermi* . Nous observons dans nos spectres plusieurs phénomènes d'interaction entre des niveaux vibrationnels de même symétrie :

a) Le cas le plus typique est celui de la résonance dans le C_6H_6 entre le mode ν_8 et la combinaison $\nu_6 + \nu_1$; c'est un cas classique très étudié^(2'). Cette résonance introduit une complexité considérable dans les spectres car à chaque fois que 8 ou 6 rentrent dans une combinaison, l'éclatement s'opère, au même niveau, si en phosphorescence, ou au terme suivant de la progression, si en fluorescence. Cependant cette complication devient une aide précieuse pour déceler l'apparition de nouvelles têtes de progression qui se superpo-

sent à des transitions préexistantes. C'est ce phénomène notamment qui nous a permis de comprendre le problème de la véritable intensité de la transition $8+2 \times 8$ en phosphorescence. C'est ce phénomène qui nous oblige, pour la première fois, à douter des attributions de Mair et Hornig pour les fréquences des modes 14 et 15 de la classe B_{2u} (voir la discussion de ce problème et réfs. plus loin). En effet, en fluorescence (analyse I) la bande 64, appartenant à la progression $10+5+nx1$ montre une augmentation anormale d'intensité d'une part ; au terme suivant (bandes 112, 113 et 114) on observe l'éclatement caractéristique de Fermi ($\Delta\nu \sim 20 \text{ cm}^{-1}$) ; ceci est une preuve que dans la bande 64 une nouvelle progression démarre comportant nécessairement un quantum de la vibration ν_6 ; la seule analyse possible de cette nouvelle transition, d'après la structure générale de ces spectres, est $6+2.X$, X ayant la valeur de 1108 cm^{-1} ; cette fréquence fondamentale peut seulement correspondre au mode 15 (1110 cm^{-1} chez Ingold). Comme on le verra par la suite, nos analyses des spectres de luminescence des autres dérivés deutériés n'ont fait qu'augmenter nos suspicions envers l'attribution de Mair et Hornig.

b) Un autre cas de résonance que nous observons chez le C_6H_6 est celui entre les niveaux à 3046 et 3060 (voir bandes 77 et 78 en fluorescence). C'est le fait suivant qui nous fait soupçonner l'existence d'une interaction entre 7 et 2 dans le C_6H_6 : dans la fluorescence du C_6D_6 où ces deux vibrations ont des fréquences assez différentes ($7=2265 \text{ cm}^{-1}$; $2=2295 \text{ cm}^{-1}$) ; 7 est beaucoup plus active que 2 ; or, dans le C_6H_6 les deux bandes en question ont des intensités comparables. Comment se fait-il donc que deux vibrations appartenant à des classes de symétrie différentes peuvent-elles interagir ? Il nous semble que l'explication doit être cherchée du côté de l'effet de matrice : dans nos conditions expérimentales nous avons montré que la symétrie effective des fonctions d'onde électroniques du benzène n'est plus D_{6h} mais légèrement V_h ; en ce moment (voir tableau de corrélation, Chap.I, seconde partie) les classes A_{1g} et E_{2g} (une des composantes) vont ensemble à la classe A_g : les deux vibrations peuvent alors interagir, le niveau 2 "emprunte" de l'intensité au niveau 7.

c) Un troisième cas de résonance est observé dans la phosphorescence du C_6D_6 au niveau des bandes 16 et 17, entre les combinaisons $9+10$ et $4+1$, toutes les deux de symétrie b_{2g} ; on est obligé d'admettre cette interaction pour expliquer, d'une part l'intensité anormalement élevée de la combinaison $9+10$ et les variations des fréquences au niveau des bandes 58 et 59. Ce cas

est intéressant en ce qui concerne le problème de la polarisation des bandes en phosphorescence, dont on a parlé plus haut, car à cause de cette interaction, les progressions $8+nx1(e_{2g})$ et $4+nx1(b_{2g})$ sont intimement mélangées.

d) Le cas d'interaction le plus intéressant sans doute est celui entre le mode 9 et la combinaison 11+16 dans le C_6D_6 (voir note 5 en analyse IV). Cette interaction nous a permis de confirmer notre hypothèse sur la véritable intensité de la transition $8+2x8$ (voir note 25 en analyse IV). Robinson et al.⁽¹³⁾, dans leur spectre Raman du cristal pur de C_6D_6 trouvent une série des bandes à 849, 851, 853, 856 et 880 cm^{-1} , qu'ils interprètent comme provenant des modes $9(e_{2g})$ et $5(b_{2g})$, tous les deux en résonance. D'après nos analyses, il ne fait aucun doute que dans le C_6D_6 il y a trois fréquences distinctes : 827, 844 et 866 cm^{-1} (bandes 7, 8 et 10 en analyse IV) ; celle de 827 cm^{-1} ne peut être autre que celle du mode 5, car l'autre vibration fondamentale avec une fréquence voisine, $15(b_{2u}, 825\text{ }cm^{-1})$ est strictement interdite. Nous pensons donc que les résultats en Raman rapportés par Robinson sont plus facilement interprétables en termes de résonance entre 9 et la combinaison 11+16.

e) Un dernier cas de résonance, sans grand intérêt pour ses implications est observé dans la fluorescence du C_6D_6 entre les combinaisons $6+2x11+1(e_{2g})$ et $6+2x12(e_{2g})$ (voir bande 57 et les progressions 96 et 97, etc, en analyse III).

2.7.2.- *Les fréquences de vibration de C_6H_6 et C_6D_6 .* Un certain nombre de fréquences fondamentales actives sont mesurées directement, sauf dans le cas de résonance accidentelle (résonance de Fermi) où il faut essayer d'évaluer la valeur de la fréquence non perturbée : tel est le cas de 8, 7 et 2 en C_6H_6 et de 9 en C_6D_6 . Les autres fréquences viennent déterminées par les combinaisons, surtout du type $6+2.X$ et $8+2.X$ et $2.X$. Le choix des fréquences doit respecter la cohérence des analyses ; ce choix est encore limité par la règle de Redlich-Teller (voir seconde partie, Chap.I).

a) Pour le mode 8 nous allons supposer que sa fréquence se trouve à mi-chemin entre les deux composantes de l'éclatement de Fermi (1585-1605) : $8 \sim 1595$ (fréquence "non perturbée").

b) Nous connaissons la valeur de la fréquence non perturbée du mode 7 à partir du spectre de fluorescence en phase gazeuse⁽¹⁴⁾ : $7 = 3060\text{ }cm^{-1}$. Dans nos conditions expérimentales, les faits, d'une part que l'interaction est assez forte, vu le considérable "emprunt" d'intensité et le croisement

des niveaux au terme suivant des progressions (voir note 23' en analyse I) d'autre part, nous oblige à penser que les niveaux non perturbés doivent être assez proches ; nous allons prendre la valeur à mi chemin : $7 = 2 = 3055 \text{ cm}^{-1}$.

c) Nous établissons que $9 = 860 \text{ cm}^{-1}$ dans le C_6D_6 , car la fréquence non perturbée de la "vibration" 844 est $11(499) + 16(351) = 850$; elle a été repoussée vers les faibles fréquences de 6 cm^{-1} ; nous pouvons supposer que 9 (mes.866) a été repoussée d'autant vers les hautes fréquences.

Nous pouvons maintenant tester nos fréquences par la règle du produit isotopique ; entre parenthèses la valeur calculée du rapport dans l'hypothèse d'un potentiel harmonique ; au tableau III vous pouvez comparer nos fréquences avec celles de Brodersen et Langseth⁽¹⁵⁾, dans la phase liquide, et Ingold, dans la phase gazeuse⁽¹⁶⁾.

Rapports des produits des fréquences h_6/d_6

Classe A_{1g} (1,2)	$\frac{991 \times 3055}{944 \times 2293}$	= 1,399	(1,414)
Classe A_{2g} (3)	$\frac{1326^{(*)}}{1037^{(*)}}$	= 1,279	(1,286)
Classe B_{2g} (4,5)	$\frac{702 \times 990}{600 \times 827}$	= 1,401	(1,414)
Classe E_{2g} (6,7,8,9)	$\frac{608 \times 3055 \times 1595 \times 1173}{580 \times 2265 \times 1553 \times 860}$	= 1,981	(1,998)
Classe E_{1g} (10)	$\frac{847}{661}$	= 1,281	(1,286)
Classe A_{2u} (11)	$\frac{675}{499}$	= 1,353	(1,362)
Classe B_{1u} (12,13)	$\frac{1010 \times 3045}{967 \times 2283}$	= 1,393	(1,414)
Classe B_{2u} (14,15)	$\frac{1108 \times 1648^{(*)}}{825 \times 1571^{(*)}}$	= 1,409	(1,414)
Classe E_{2u} (16,17)	$\frac{402 \times 965}{351 \times 789}$	= 1,401	(1,414)
Classe E_{1u} (18,19,20)	$\frac{1035 \times 1483 \times 3080^{(*)}}{813 \times 1336 \times 2275}$	= 1,913	(1,925)

(*) Nos analyses ne donnent pas de résultats dépourvus d'ambiguïté pour ces fréquences ; nous avons pris celles de la réf. 16.

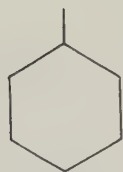
Tableau III - Les fréquences fondamentales de C_6H_6 et C_6D_6

Classe	N°	C_6H_6			C_6D_6		
		I (*)	II (*)	III (*)	I	II	III
A_{1g}	1	991	992	993	944	943	945
	2	3.055	3.062	3.062	2.293	2.293	2.293
A_{2g}	3	1.326	1.326	1.346	1.037	1.037	1.055
B_{2g}	4	702	703	707	600	601	599
	5	990	985	991	827	827	830
E_{2g}	6	608	606	606	580	577	579
	7	3.055	3.047	3.048	2.265	2.265	2.266
	8	1.595	1.596	1.594	1.553	1.551	1.553
	9	1.173	1.178	1.178	860	867	869
E_{1g}	10	847	849	850	661	662	664
A_{2u}	11	675	671	675	499	496	497
B_{1u}	12	1.010	1.010	1.010	967	963	970
	13	3.045	3.060	3.048	2.283	2.290	2.275
B_{2u}	14	1.648	1.648	1.309	1.571	1.571	1.282
	15	1.108	1.110	1.146	825	825	823
E_{2u}	16	402	405	404	351	352	351
	17	965	970	969	789	793	789
E_{1u}	18	1.035	1.037	1.035	813	813	812
	19	1.483	1.485	1.479	1.336	1.333	1.130
	20	3.080	3.080	3.053	2.275	2.294	2.276

(*) I - Ce travail

II - Ingold (gaz, réf.16)

III - Langseth (liquide, réf.15).



V. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU C_6H_5D
(PLANCHE V)

$D_1 (C_{2v})$

N	$\nu (cm^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	(1)	
				$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	37.746	(0)	[0,0]	a_1	a_{1g}
2	.710	36	$(C_6H_6)^{(2)}$		
3	.223	523	$6a(HTT)^{(3)}$	a_1	e_{2g}
4 ⁽⁴⁾	.152	595	?		
5	.140	606	6a	a_1	e_{2g}
6	.104	642	(C_6H_6) $6a(S)^{(4)}$	a_1	e_{2g}
6'	.065	681	(C_6H_6)		
7	36.999	747	$6a+16a-16'a^{(5)}$	a_1	e_{2g}
8	.960	786	$16a+16b^{(6)}$	b_1	e_{2g}
9	.940	806	$2x16a$	a_1	a_{1g}
10	.908	838	(C_6H_6)		
11 ⁽⁴⁾	.889	857	10a	a_2	e_{1g}
12 ⁽⁴⁾	.841	905	?		
13 ⁽⁴⁾	.810	936	?		
14	.763	983	1 $11+16b^{(7)}$	a_1 a_1	a_{1g} e_{2g}
15	.734	1.012	$11+16a$ 12	b_1 a_1	e_{2g} b_{1u}
16	.720	1.026	(C_6H_6)		
17 ⁽⁴⁾	.689	1.057	?		
18 ⁽⁴⁾	.665	1.081	?		
19	.636	1.110	(C_6H_6)		
20	.588	1.158	9b	b_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
21	36.568	1.178	9a	a_1	e_{2g}
22	.538	1.208	(C_6H_6) 2x9b	a_1	e_{2g}
23	.528	1.218	2x11 2xv6a (10)	a_1 a_1	a_g a_{1g}
24 ⁽⁴⁾	.488	1.258	?		
25 ⁽⁴⁾	.475	1.271	?		
26	.440	1.306	16b+17b 3(9')	a_1 b_1	e_{2g} a_{2g}
26 ^{t(4)}	.408	1.338	16b+17a	b_1	e_{2g}
27	.377	1.369	6+2x16b	a_1	e_{2g}
28 ⁽⁴⁾	.357	1.389	6+16a+16b	b_1	e_{2g}
28 ^{t(4)}	.345	1.401	2x4 (C_6H_6)	a_1	a_{1g}
29	.336	1.410	6+2x16a	a_1	e_{2g}
30	.291	1.456	(C_6H_6)		
31	.270	1.476	4+10b	a_1	e_{2g}
32	.199	1.547	4+10a ⁽⁸⁾	b_1	e_{2g}
33	.166	1.580	8(9)	a_1	e_{2g}
34	.147	1.599	6+1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
35	.131	1.615	6+12 ^(9'') (C_6H_6) 10a+10b ⁽⁶⁾	a_1 b_1	e_{1u} e_{2g}
36	.105	1.641	(C_6H_6)		
37	.073	1.673	(C_6H_6)		
38	.050	1.696	2xv10a	a_1	a_{1g}
39	.022	1.724	8+16a-16'a	a_1	e_{2g}
40	.002	1.744	6+16a-16'a+1 (C_6H_6)	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
41	35.977	1.769	16a+16b+1	b_1	e_{2g}
41'	.957	1.789	2x16a+1 16a+16b+12	a_1 b_1	a_{1g} e_{1u}
42	.923	1.823	6a+2x11 6a+2x6a(10)	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
43	.898	1.848	2x17b	a_1	a_{1g}
44	.854	1.892	17a+17b(6)	b_1	e_{2g}
45	.837	1.909	6a+3(12)	b_1	e_{2g}
46	.812	1.934	2x17a	a_1	e_{2g}
47	.781	1.965	1+1	a_1	a_{1g}
48	.748	1.998	6a+2x4 1+12(9")	a_1 a_1	e_{2g} b_{1u}
49	.730	2.016	2x12 (C_6H_6)	a_1	a_{1g}
50	.707	2.040	(C_6H_6)		
50'	.699	2.047			
51(4)	.685	2.061	2x18a	a_1	a_{1g}
52	.659	2.087	(Hg)		
53	.645	2.101	(C_6H_6) 18a+18b?	b_1	e_{2g}
54	.609	2.137	9b+1	b_1	e_{2g}
55	.588	2.158	6a+2x10b(11) 9a+1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
56	.548	2.198	(C_6H_6)		
57(4)	.520	2.226	?		
58(4)	.500	2.246	6a+4+5	a_1	e_{2g}
59	.474	2.272	2	a_1	a_{1g}
60	.461	2.285	16b+17b+1 3+1	a_1 b_1	e_{2g} a_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
61	35.448	2.298	6a+2x10a 6a+2x15	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
62	.418	2.335	(C_6H_6)		
63 ⁽⁴⁾	.371	2.375	6+2x16b+12	a_1	e_{1u}
64	.303	2.443	(C_6H_6)		
65	.293	2.453	6a+2x17b ⁽¹¹⁾ 4+10b+1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
66 ⁽⁴⁾	.233	2.513	?		
67	.219	2.527	4+10a+1	b_1	e_{2g}
68	.194	2.553	8+1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
69	.170	2.576	6a+2x1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
70	.145	2.601	10a+10b+1 (C_6H_6)	b_1	e_{2g}
71	.115	2.631	(C_6H_6)		
72	.075	2.671	6a+2x18a	a_1	e_{2g}
73	.025	2.721	6+2x12 (C_6H_6)	a_1	e_{2g}
74	34.997	2.749	16a+16b+2x1 6a+2x18b ⁽¹³⁾	b_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
75	.974	2.772	16a+16b+2x1	b_1	e_{2g}
76	.950	2.796	8a+2x11 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
77	.936	2.810	6a+2x11+1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
78	.918	2.828	2x17b+1	a_1	a_{1g}
79	.878	2.868	6a2 17a+17b+1	b_1	e_{2g}
80	.859	2.888	17a+17b+12 6a+3+1	a_1 b_1	b_{1u} e_{2g}
81	.835	2.911	2x17a+1	a_1	e_{2g}
82	.808	2.938	11+16b+2x1 1+2x1	a_1 a_1	e_{2g} a_{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
83	34.792	2.954	6a+2x9a 2x19a	a_1 a_1	e_{2g} a_{1g}
84	.775	2.972	8a+2x4 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
85	.759	2.987	6a+2x4+1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
86	.744	3.002	6a+2x4+12 ^(9'') 2x12+1 (C ₆ H ₆)	a_1 a_1	e_{1u} a_{1g}
87	.703	3.043	7b	a_1	e_{2g}
88	.690	3.056	7a	b_1	e_{2g}
89	.651	3.095	(C ₆ H ₆)		
89'	.625	3.121	8a+2x10b ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
90	.612	3.134	6a+2x10b+1	a_1	e_{2g}
91	.599	3.147	2x8b	a_1	a_{1g}
92 ⁽⁴⁾	.580	3.166	6a+2x10b+12	a_1	e_{1u}
93	.551	3.195	6a+2x3	a_1	e_{2g}
94	.495	3.251	2+1	a_1	a_{1g}
95	.474	3.272	8a+2x10a ⁽⁹⁾ 2+12	a_1 a_1	e_{2g} b_{1u}
96	.457	3.289	6a+2x10a+1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
97	.417	3.330	(C ₆ H ₆)		
97' ⁽⁴⁾	.386	3.360	?		
97'' ⁽⁴⁾	.358	3.388	(C ₆ H ₆)		
98	.325	3.421	8a+2x17b ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
99	.313	3.434	6a+2x17b+1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
100	.287	3.460	6a+2x17b+12 ^(9'')	a_1	e_{1u}
101 ⁽⁴⁾	.257	3.489	?		
102	.242	3.504	6a+2x19b ⁽¹¹⁾ 4+10a+2x1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
103	34.219	3.527	8a+2x1 ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}
104	.190	3.556	6a+3x1 ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}
105	.167	3.579	10a+10b+2x1 (C ₆ H ₆)	b ₁	e _{2g}
106	.124	3.622	(C ₆ H ₆)		
107	.095	3.651	6a+2x18a+1	a ₁	e _{2g}
108	.072	3.674	6a+2x18a+12	a ₁	e _{1u}
109	.043	3.703	6a+2x12+1	a ₁	e _{2g}
110	.029	3.726	6a+2x12+12 6a+2x18b+1	a ₁ a ₁	e _{1u} e _{2g}
111	33.981	3.765	8a+2x11+1 ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}
112	.961	3.785	6a+2x11+2x1 ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}
113	.903	3.843	6a+3+2x1 17a+17b+2x1	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}
114	.886	3.860	6a+2+12	a ₁	e _{1u}
115	.860	3.886	2x17a+2x1	a ₁	e _{2g}
116	.834	3.912	11+16b+3x1 8a+2x9a ⁽⁹⁾	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
117	.805	3.941	6a+2x9a+1 ⁽⁹⁾ 8a+2x4+1 ⁽⁹⁾	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
118	.782	3.964	6a+2x4+2x1 ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}
119	.716	4.030	7a+1	a ₁	e _{2g}
120	.674	4.072	18a+13 ⁽¹⁴⁾	a ₁	e _{2g}
121	.638	4.109	6a+2x10b+2x1 ⁽¹⁵⁾	a ₁	e _{2g}
122	.597	4.149	8a+2x3 ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}
123	.579	4.167	6a+2x3+1 ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}
124	.521	4.226	2+2x1	a ₁	a _{1g}
125	.480	4.266	8a+2x10a+1 ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}
126	.459	4.287	6a+2x10a+2x1 ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}

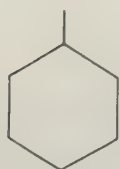
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
127	33.429	4.317	(C_6H_6)		
128 ⁽⁴⁾	.390	4.356	?		
129	.356	4.390	8a+2x17b+1	a_1	e_{2g}
130	.337	4.409	6a+2x17b+2x1	a_1	e_{2g}
131	.269	4.477	6a+2x19b+1 4+10a+3x1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
132	.247	4.500	8a+3x1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
133	.217	4.529	6a+4x1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
134	.192	4.554	6a+12+3x1 10a+10b+3x1	a_1 b_1	e_{1u} e_{2g}
135	.137	4.609	(C_6H_6)		
136	.119	4.627	6a+2x18a+2x1	a_1	e_{2g}
137	.071	4.675	6a+2x12+2x1	a_1	e_{2g}
138	.045	4.701	6a+2x18b+2x1	a_1	e_{2g}
139	.015	4.731	8a+2x11+2x1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
140	32.984	4.762	6a+2x11+3x1 ⁽⁹⁾	a_1	e_{2g}
141 ⁽⁴⁾	.958	4.788	?		
142	.929	4.817	6a+2+2x1	a_1	e_{2g}
143	.883	4.863	2x17a+3x1	a_1	e_{2g}
144	.862	4.884	6a+2x9a+1	a_1	e_{2g}
145	.805	4.941	6a+2x4+3x1	a_1	e_{2g}
146 ⁽⁴⁾	.760	4.986	?		
147	.734	5.012	7a+2x1	a_1	e_{2g}
148	.687	5.059	18a+13+1	a_1	e_{2g}
149	.632	5.114	6a+2x3+2x1	a_1	e_{2g}
150	.510	5.236	6a+2x10a+3x1	a_1	e_{2g}
151	.441	5.305	?		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
152	32.265	5.481	8a+4x1	a_1	e_{2g}
153	.236	5.510	6a+5x1	a_1	e_{2g}
154	.211	5.536	6a+12+4x1	a_1	e_{1u}
155	.148	5.598	(C_6H_6)		
156	31.754	5.991	7a+3x1	a_1	e_{2g}

Notes sur l'analyse de la fluorescence du C_6H_5D

- (1) $\Gamma_{C_{2v}}$ est la représentation de la symétrie vibrationnelle totale dans le groupe C_{2v} ; $\Gamma_{D_{6h}}$ est la symétrie corrélative dans le groupe D_{6h} .
- (2) Bande provenant de l'émission d'une impureté isotopique.
- (3) Forme "Haute Température Trempée" (voir Chap.V, première partie).
- (4) Bandes très faibles au seuil de détection.
- (5) Bande "chaude" séquentielle (voir première partie, Chap.VI).
- (6) L'activité des combinaisons des deux composantes d'un mode dégénéré (en D_{6h}) est remarquable.
- (7) Le mode 1 est très faiblement actif (par effet de matrice) ; l'intensité de la bande 14 est due en grande partie à la combinaison 11+16a superposée.
- (8) Cette bande, relativement intense, est inexplicablement large.
- (9) Comme il a déjà été vu pour le C_6H_6 , il y a ici aussi une résonance de Fermi entre les niveaux 8a et 6a+1 : chaque fois que nous aurons une transition vibronique où 6a est actif, au terme suivant de la progression l'éclatement de Fermi sera présent.
- (9') L'activité de ce mode est aussi prévue par l'effet de matrice ; cependant dans le C_6H_6 il n'a pas été observé.
- (9'') Le mode 12 donne lieu à des progressions, où seulement le premier membre présente une intensité appréciable ; ce dernier devient à son tour la tête d'une nouvelle progression de base 1. Par la suite on verra que ce comportement du mode 12 est observé dans tous les dérivés à symétrie C_{2v} et aussi, et surtout, dans le dérivé D_{3h} .
- (10) A cause de la quasi dégénérescence en énergie entre les modes 11 et 6, on ne peut rien dire sur l'intensité du soi-disant second harmonique de 6 (voir aussi bande 23, pour le premier harmonique).
- (11) Cette attribution justifie l'augmentation d'intensité de ce membre de la progression 9a+nx1.
- (12) C'est la seule analyse possible pour cette bande ; chez le C_6H_6 cette transition serait cachée par la très intense transition 2x17.

- (13) Il faut admettre la superposition de cette transition, à cause d'une part de l'augmentation d'intensité, et d'autre part, parce qu'au terme suivant de la progression l'élargissement des bandes traduit l'éclatement de Fermi. La résolution spectrale n'est pas suffisante pour séparer toutes les transitions.
- (14) Cette combinaison, active dans la fluorescence de tous les composés étudiés nous permet de fixer la fréquence du mode 13.
- (15) La faible résolution spectrale dans cette région et la superposition d'un grand nombre de transitions rend difficile la distinction entre les composantes de Fermi.



VI. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU C_6H_5D
(PLANCHE V)

$D_1 (C_{2v})$

N	$\nu (cm^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	29.714	- 248	$-4, (1)$	b_2	b_{2g}
2	.466	(0)	[0,0]	a_1	a_{1g}
3	.441	25	(C_6H_6)		
4 (2)	.408	58	?		
5	28.865	601	$11^{(4)}$ 6b	b_2 b_1	a_{2u} e_{2g}
6	.832	634	(C_6H_6)		
7	.771	695	4	b_2	b_{2g}
8	.739	727	(C_6H_6)		
9	.706	760	2x16b	a_1	a_{1g}
10	.688	778	10b (3) 16a+16b	b_1 b_1	e_{1g} e_{2g}
11	.665	801	2x16a	a_1	a_{1g}
12	.638	828	(C_6H_6)		
13	.613	853	$15^{(5)(6)}$ $(18b)^{(6)}$	b_1 b_1	b_{2u} e_{1u}
14	.546	920	$17b^{(6)}$	b_1	e_{2u}
15	.486	980	$5^{(6)(7)}$ 1	b_2 a_1	b_{2g} a_{1g}
16	.447	1.019	(C_6H_6) 12	a_1	b_{1u}
17	.393	1.073	$18b^{(6)}$ $(15)^{(6)}$	b_1 b_1	e_{1u} b_{2u}
18	.363	1.103	4+16a	b_1	e_{1u}
19	.311	1.155	$9b^{(6)}$	b_1	e_{2g}
20	.295	1.171	9a	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
21	28.263	1.203	(C ₆ H ₆)		
22 ⁽²⁾	.222	1.244	10a+16a	a ₁	b _{1u}
23	.171	1.295	3	b ₁	a _{2g}
24	.155	1.311	17b+16b	a ₁	e _{2g}
25	.120	1.346	17a+16b	b ₁	e _{2g}
26	.105	1.361	5+16b	a ₁	e _{1u}
27	.086	1.380	(C ₆ H ₆)		
28	.021	1.445	19b	b ₁	e _{1u}
29	27.998	1.468	4+10b	a ₁	e _{2g}
30	.923	1.543	4+10a	b ₁	e _{2g}
31	.893	1.573	6a+1 ⁽⁸⁾ 6a+5 ⁽⁹⁾	a ₁ b ₂	e _{2g} e _{1g}
32	.873	1.593	8a ⁽⁸⁾	a ₁	e _{2g}
33	.849	1.617	(C ₆ H ₆)		
34	.833	1.633	14 ⁽⁶⁾ (10)? (C ₆ H ₆)	b ₁	b _{2u}
35 ⁽²⁾	.802	1.664	4+17a	a ₁	e _{1u}
36	.789	1.677	4+1	b ₂	b _{2g}
37	.767	1.699	4+12 ⁽¹¹⁾	b ₂	a _{2u}
37 ⁽²⁾	.745	1.721	?		
38 ⁽²⁾	.727	1.739	2x16b+1	a ₁	a _{1g}
39	.705	1.761	10a+5	b ₁	e _{2g}
40 ⁽²⁾	.684	1.782	2x16a+1	a ₁	a _{1g}
41 ⁽²⁾	.639	1.827	?		
42	.633	1.833	15+1	b ₁	b _{2u}
43	.603	1.863	(C ₆ H ₆) 15+12	b ₁	a _{2g}
44	.565	1.901	17b+1	b ₁	e _{2u}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
45 ⁽²⁾	27.532	1.934	2x15 2x10a	a ₁ a ₁	a _{1g} a _{1g}
46	.506	1.960	5+1	b ₂	b _{2g}
47	.479	1.987	5+12	b ₂	a _{2u}
48	.458	2.008	(C ₆ H ₆)		
49	.414	2.052	18b+1	b ₁	e _{1u}
50 ⁽²⁾	.388	2.078	4+16a+1	b ₁	e _{1u}
51 ⁽²⁾	.350	2.116	18a+18b	b ₁	a _{1g}
52	.333	2.133	9b+1	b ₁	e _{2g}
53	.314	2.152	9a+1	a ₁	e _{2g}
54	.291	2.175	9a+12	a ₁	e _{1u}
55	.273	2.194	(C ₆ H ₆)		
56 ⁽²⁾	.234	2.232	10a+16a+1	a ₁	b _{1u}
57 ⁽²⁾	.221	2.245	9a+18b	b ₁	b _{1u}
58 ⁽²⁾	.199	2.267	2 3+1	a ₁ b ₁	a _{1g} a _{2g}
59	.174	2.292	17b+16b+1	a ₁	e _{2g}
60	.140	2.326	9a+9b ⁽¹²⁾ 6a+2x16b+1 ⁽⁸⁾	b ₁ a ₁	a _{1g} , e _{2g} e _{2g}
61	.118	2.348	2x9a 8a+2x16b ⁽⁸⁾	a ₁ a ₁	a _{1g} , e _{2g} e _{2g}
62	.086	2.380	8a+2x16a 9a+2x6a	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
63	.044	2.422	8b+10a	b ₂	b _{2g}
64	.031	2.435	19b+1	b ₁	e _{1u}
65 ⁽²⁾	.015	2.451	4+10b+1	a ₁	e _{2g}
66 ⁽²⁾	26.975	2.491	?		
67	.948	2.518	4+10a+5 ⁽⁹⁾	a ₂	e _{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
68	26.921	2.545	$6a+2x1^{(8)}$ $6a+5+1^{(9)}$	a_1 b_2	$e_{1g}, e_{2g} b_{2g}$
69	.894	2.572	$8a+1^{(9)}$ $8a+5$	a_1 b_2	$e_{1g}, e_{2g} b_{2g}$
70	.867	2.599	$8a+12$ (C_6H_6)	a_1	e_{1u}
71	.841	2.625	(C_6H_6)		
72	.812	2.654	$4+2x1$	b_2	b_{2g}
73 ⁽²⁾	.760	2.706	?		
74	.728	2.738	$10a+5+1$	b_1	e_{2g}
75	.704	2.762	$9a+8a$	a_1	e_{2g}
76	.678	2.788	$(C_6H_6)?$		
77	.657	2.809	$15+2x1$	b_1	b_{2u}
78	.527	2.939	$5+2x1$	b_2	b_{2g}
79	.503	2.963	$8a+6a+10b$ $2x19a$	b_2 a_1	b_{2g}, a_{1g}, e_{2g}
80	.482	2.984	(C_6H_6)		
81	.437	3.029	$20a?$ $18b+2x1$	a_1 b_1	e_{1u} e_{1u}
82	.357	3.109	$9b+2x1$	b_1	e_{2g}
83	.335	3.131	$9a+2x1$	a_1	e_{2g}
84	.307	3.159	$9a+12+1$	a_1	e_{1u}
85	.284	3.182	(C_6H_6)		
86 ⁽²⁾	.219	3.247	$3+2x1$	b_1	a_{2g}
87	.198	3.268	$8a+5+4$ $17b+16b+2x1$	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
88	.163	3.303	$8a+2x15^{(13)}$	a_1	e_{2g}
89	.137	3.329	$5+2x9a^{(9)}$	b_2	b_{2g}
90	.120	3.346	$9a+2x6a+5^{(9)}$	b_2	b_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
91	26.100	3.366	$9a+8a+6a^{(13)}$	a_1	e_{2g}
92	.059	3.407	$8b+10a+1$	b_2	b_{2g}
93 ⁽²⁾	.036	3.430	$4+10b+5+1$	b_2	e_{1g}
94	25.973	3.493	$4+10a+5+1$	a_2	e_{1g}
95	.947	3.519	$6a+3x1$ $6a+5+2x1 \text{ (etc)}^{(14)}$	a_1 b_2	e_{2g}, b_{2g} e_{1g}
96	.919	3.547	$8a+2x5$ $8a+2x1 \text{ (etc)}$	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
97	.887	3.579	$8a+12+5^{(9)}$ $8a+12+1$	b_2 a_1	e_{2u} e_{1u}
98	.853	3.613	$8a+2x12$ (C_6H_6)	a_1	e_{2g}
99	.757	3.709	$10a+5+2x1$	b_1	e_{2g}
100	.730	3.736	$9a+6a+5+1^{(8)}$	b_2	b_{2g}
101	.705	3.761	$9a+8a+5^{(9)}(8)$	b_2	b_{2g}
102	.683	3.783	$15+3x1$	b_1	b_{2u}
103	.578	3.888	$8a+6a+4$ $8b+2x9b$	b_2 b_1	b_{2g} e_{2g}
104	.548	3.918	$8b+2x9a$ $6a+2x9a+1^{(8)}$	b_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
105	.530	3.936	$8a+2x9a^{(8)}$ $2x6a+10b+5+1^{(8)}$	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
106	.510	3.956	$8a+6a+10b+5^{(8)}$	a_1	e_{2g}
107	.469	3.997	$18b+3x1$ $6a+8b+10a+1^{(8)}$	b_1 b_2	e_{1u} b_{2g}
108	.450	4.016	$8a+8b+10a^{(8)}$	b_2	b_{2g}
109	.434	4.032	$2x8a+10a$	a_2	e_{1g}, b_{2g}
110	.379	4.087	$9b+3x1$	b_1	e_{2g}
111	.357	4.109	$9a+3x1$	a_1	e_{2g}
112	.325	4.141	$6a+8a+2x5^{(9)}$	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
113	25.294	4.172	2x8a+2x5	a_1	e_{2g}
114	.250	4.216	9b+7a	b_1	e_{2g}
115	.227	4.239	9a+7a	a_1	e_{2g}
115 ⁽²⁾	.203	4.263	?		
116	.177	4.289	(C ₆ H ₆) 9b+2x8b	b_1	e_{2g}
117	.153	4.313	9a+2x8b 9b+8a+8b	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
118	.132	4.334	9a+8a+8b 9b+2x8a	b_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
119	.105	4.361	9a+2x8a	a_1	e_{2g}
120	.081	4.385	8b+10a+2x5	b_2	b_{2g}
121 ⁽²⁾	.053	4.413	9a+2+1	a_1	e_{2g}
122	24.997	4.469	4+10a+5+2x1	a_2	e_{1g}
123	.972	4.494	6a+4x1 ⁽⁸⁾ (14)	a_1	e_{2g}
124	.943	4.524	8a+3x1 ⁽⁸⁾	a_1	e_{2g}
125	.915	4.551	8a+12+2x1	a_1	e_{1u}
126	.898	4.568	(C ₆ H ₆)		
127	.861	4.605	8a+2x12+1 6a+7a+1 ⁽⁸⁾	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
128	.837	4.629	8a+7a ⁽⁸⁾	a_1	e_{2g}
128 ¹	.806	4.660	(C ₆ H ₆)		
129	.765	4.701	6a+9a+3x5 ⁽¹⁵⁾ 9a+6a+2x9+1 ⁽⁸⁾	b_2 a_1	b_{2g} e_{2g}
130	.735	4.731	9a+8a+2x5 ⁽⁸⁾ 3x6a+2x5+1 ⁽⁸⁾	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
131	.716	4.750	8a+2x6a+2x5 ⁽⁸⁾ 8b+2x8a	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
132	.674	4.792	8a+2x8a ⁽¹⁶⁾	a_1	e_{2g}
133 ⁽²⁾	.651	4.815	?		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
133 ⁽²⁾	24.636	4.830	6a+4+5+1	a ₁	e _{2g}
134	.605	4.861	8a+6a+4+5	a ₁	e _{2g}
135	.579	4.887	8b+2x9a	b ₁	e _{2g}
136	.553	4.913	8a+2x9a 2x6a+10b+2x5+1 ⁽⁸⁾	a ₁ b ₂	e _{2g} b _{2g}
137	.532	4.934	8a+6a+10b+2x5 ⁽⁸⁾	b ₂	b _{2g}
138 ⁽²⁾	.517	4.949	?		
139	.480	4.986	8a+8b+10a+5	a ₁	e _{2g}
140	.453	5.013	2x8a+10a+5	b ₁	e _{2g}
141	.397	5.069	9b+4x1	b ₁	e _{2g}
142	.381	5.085	9a+4x1 2x6a+3x5+1	a ₁ b ₂	e _{2g} b _{2g}
143	.354	5.112	6a+8a+3x5 ⁽¹⁵⁾	b ₂	b _{2g}
144	.285	5.181	9b+7a+5	a ₂	e _{1g}
145	.257	5.209	9a+7a+5	b ₂	b _{2g}
146	.206	5.260	9b+2x8b+5	a ₂	e _{1g}
147	.185	5.281	9b+8a+9b+5 9b+8a+8b+1	b ₂ a ₁	b _{2g} e _{2g}
148	.162	5.304	9a+8a+8b+5 9a+8a+8b+1	a ₂ b ₁	e _{1g} e _{2g}
149	.130	5.336	9a+2x8a+5 9a+2x8a+1	b ₂ a ₁	b _{2g} e _{2g}
150	.100	5.366	8b+10a+2x5+1	b ₂	b _{2g}
151	.001	5.465	6a+5x1	a ₁	e _{2g}
152	23.968	5.498	8a+4x1	a ₁	e _{2g}
153	.941	5.525	8a+12+3x1	a ₁	e _{1u}
154	.920	5.546	(C ₆ H ₆)?		
155	.869	5.597	8a+7a+5 8a+7a+1	b ₂ a ₁	b _{2g} e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
156	23.797	5.669	6a+9a+3x5+1	b ₂	b _{2g}
157	.769	5.700	9a+8a+2x5+1	a ₁	e _{2g}
158	.741	5.725	8a+2x6a+3x5 ⁽¹⁷⁾	b ₂	b _{2g}
159	.721	5.745	8a+2x8a+1	a ₁	e _{2g}
160	.697	5.769	(C ₆ H ₆)		
161 ⁽²⁾	.664	5.802	?		
162	.606	5.860	8b+2x9a+1	b ₁	e _{2g}
163	.577	5.889	8a+2x9a+1	a ₁	e _{2g}
164	.415	6.051	2x6a+3x5+2x1	b ₂	b _{2g}
165	.382	6.084	6a+8a+3x5+1	b ₂	b _{2g}
166	.282	6.184	9a+7a+5+1	b ₂	b _{2g}
167	.212	6.254	9b+8b+8a+5+1	b ₂	b _{2g}
168	.190	6.276	9a+8a+8b+5+1	a ₂	e _{1g}
169	22.897	6.569	8a+7a+5+1	b ₂	b _{2g}
170	.834	6.632	6a+9a+3x5+2x1	b ₂	b _{2g}
171	.799	6.667	9a+8a+3x5+1	b ₂	b _{2g}
172	.770	6.696	8a+2x6a+3x5+1	b ₂	b _{2g}

Notes sur l'analyse de la phosphorescence du C₆H₅D

- (1) Bande "chaude" (voir Chap.VI, première partie).
- (2) Voir note 4 en analyse de la fluorescence.
- (3) La combinaison des composantes a et b du mode 16 est responsable de presque toute l'intensité de la bande 10, car dans les autres dérivés, où cette coïncidence de fréquence ne se donne pas, l'intensité du mode 10 est très faible. On remarquera la grande activité des combinaisons des deux composantes d'un mode dégénéré (en D_{6h}).
- (4) Il est certain que les deux transitions sont superposées (intensité de la bande partagée à environ 50 %) ; l'analyse des autres dérivés à symétrie

C_{2y} ou la dégénérescence entre 11 et 6 n'existe pas, le prouve (il faut préciser que cette dernière proposition est vraie seulement dans les dérivés où l'axe $C_2 \equiv C_y$; quand $C_2 \equiv C_x$ le mode 11 est interdit par symétrie).

- (5) Il faut remarquer la relativement grande intensité de cette bande. C'est un point important en ce qui concerne le problème de l'attribution en fréquence des modes de la classe B_{2u} en D_{6h} .
- (6) La fréquence de vibration de ce mode est controversée dans la littérature.
- (7) Les modes 1 et 5 sont quasi-dégénérés en énergie ; les analyses des autres dérivés montrent que le mode 5 est beaucoup plus intense que le mode 1.
- (8) Les deux niveaux sont en résonance de Fermi.
- (9) Tout comme dans le benzène (H_6) la distribution d'intensité parmi les membres de l'éclatement de Fermi semble être différent pour les deux transitions ; cependant nous croyons que cette différence n'est qu'apparente car, en phosphorescence à cause de la grande activité de 5 et de sa quasi-dégénérescence avec 1, plusieurs transitions sont superposées..
- (10) Nous ne pouvons pas être sûrs de cette attribution à cause de la présence dans le voisinage de bandes intenses de l'impureté isotopique. Malheureusement (il s'agit du mode 14 corrélant avec la classe B_{2u} en D_{6h} et très controversé) cette ambiguïté nous la retrouverons dans les spectres de P des autres dérivés isotopiques.
- (11) Voir note 9" en analyse de la fluorescence.
- (12) L'aspect diffus du spectre dans cette région (entre bandes 60 et 62) est certainement dû à la superposition d'un grand nombre de transitions en résonance de Fermi.
- (13) Ce qui vient d'être dit en note 12, joint à la faible résolution spectrale rend difficile l'identification des membres de l'éclatement.
- (14) Ici, comme dans d'autres nombreuses bandes, et pour les raisons données en note 9, on peut supposer la présence d'un ensemble de combinaisons avec $3x1$, $2x1+5$, $1+2x5$ et $3x5$.
- (15) On retrouve le même phénomène qu'en C_6H_6 : la grande activité des combinaisons à quatre et cinq quanta, où le mode 5 joue un rôle important.
- (16) Il faut remarquer la très faible activité de cette combinaison ; constatation importante (qui confirme ce qui avait déjà été observé chez les C_6H_6 et C_6D_6) à propos de la "soi-disante" distorsion du benzène à l'état triplet.
- (17) Dans toutes ces analyses on pourrait remplacer 1 par 5 (voir note 14, ci-dessus) ; ces bandes auront certainement une polarisation mixte (voir commentaires aux analyses I à IV).

3.- COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES V ET VI

3.1.- LES REGLES DE SELECTION

3.1.1.- *En fluorescence.* La transition ${}^1B_{2u}-{}^1A_{1g}$ (D_{6h}) devient ${}^1B_1-{}^1A_1$ dans le modèle C_{2v} (voir Chap.I, seconde partie). Dans ce groupe $T_x = B_1$; $T_y = A_1$ et $T_z = B_2$; en principe nous avons donc une transition permise, polarisée le long de l'axe x. Les vibrations actives :

Transition	$\Gamma_{\text{vibr.}}$	$\Gamma_{\text{tot.}}$	Polarisation
${}^1B_1-{}^1A_1$ }	$a_1 \rightarrow$	B_1	(x)
	$a_2 \rightarrow$	B_2	(z)
	$b_1 \rightarrow$	A_1	(y)

Ces modes corrélerent avec les modes en D_{6h}

$$a_1 \rightarrow a_{1g}, b_{1u}, e_{2g}, e_{1u}$$

$$a_2 \rightarrow e_{2u}, e_{1g}$$

$$b_1 \rightarrow a_{2g}, b_{2u}, e_{2g}, e_{1u}$$

On s'attend donc à trouver théoriquement tous les modes en D_{6h} sauf v_4 , v_5 et v_{11} .

3.1.2.- *En phosphorescence.* Dans l'hypothèse d'une transition ${}^3B_{1u}-{}^1A_{1g}$ en D_{6h} , nous aurons, dans ce groupe, ${}^3A_1-{}^1A_1$, orbitalement permise aussi, comme la fluorescence. La structure vibrationnelle est plus difficile à prévoir ici, car la perturbation spin-orbite rentre en jeu. Cependant pour des raisons qui seront discutées au chapitre IV, nous allons supposer que cette structure est indépendante du couplage S-O.

Nous aurons le schéma suivant :

Transition	$\Gamma_{\text{vibr.}}$	$\Gamma_{\text{tot.}}$
${}^3A_1-{}^1A_1$ }	$a_1 \rightarrow$	${}^3A_1$
	$b_1 \rightarrow$	${}^3B_1$
	$b_2 \rightarrow$	${}^3B_2$

(La polarisation de ces transitions vibroniques n'est pas indiquée, car elle dépend aussi du couplage spin-orbite. Cette question sera discutée plus loin).

On doit donc s'attendre à trouver dans ce spectre l'activité de tous les modes en D_{6h} , car a_2 (la seule symétrie qui n'est pas représentée) corrèle avec deux modes dégénérés, e_{2u} et e_{1g} , dont les autres composantes se trouvent déjà dans la symétrie b_2 .

3.2.- LA STRUCTURE DES SPECTRES

Nous n'avons pas de données sur l'émission de la fluorescence du C_6H_5D en phase vapeur ; cependant en absorption des analyses existent⁽¹⁷⁾ avec lesquelles nous pourrions essayer de comparer notre spectre de fluorescence en tenant compte du fait que la proposition : "la fluorescence est l'image dans le miroir spectroscopique de l'absorption" est toute relative, car dans la première ce sont les coordonnées normales de l'état fondamentale qui rentrent dans les facteurs Franck-Condon, tandis qu'en absorption ce sont celles de l'état excité qui entrent en jeu. A priori donc ces facteurs ne seront pas nécessairement les mêmes.

3.2.1. *La structure de la fluorescence.* Elle présente tout à fait les caractères d'une transition interdite ; la presque totalité de l'intensité du spectre est fournie par l'excitation du mode $6a$, a_1 (e_{2g} en D_{6h}) ; aucune progression, autre que celles bâties sur le mode 1 , a_1 (a_{1g} en D_{6h}), n'est observée ; sauf dans le cas de la vibration 12 , a_1 (b_{1u} en D_{6h}), où l'on observe que le premier membre, d'ailleurs très faible (les bandes correspondantes en absorption sont aussi observées dans la vapeur⁽¹⁷⁾). Comme dans le C_6H_6 on détecte la bande $[0,0]$ et l'activité des modes 1 , a_1 (a_{1g} en D_{6h}), 3 , b_1 (a_{2g} en D_{6h}) et 10 , a_2 (e_{1g} en D_{6h}), et des combinaisons du type $2.X$ de symétrie totale a_1 (a_{1g} en D_{6h}). Dans le gaz ces bandes ne sont pas observées mais leur présence ici, très faible, confirme notre hypothèse concernant l'effet de la matrice sur la symétrie effective des fonctions d'onde dans nos conditions expérimentales (voir section 2 de ce chapitre).

Toutes les combinaisons observées dans le spectre du C_6H_6 sont aussi présentes dans le spectre du C_6H_5D ; toutefois il faut remarquer le fait suivant : dans les combinaisons du type $2.X$, quand X est un mode dégénéré en D_{6h} , la combinaison $X_a + X_b$ est très souvent plus intense que $2.X_a$ ou $2.X_b$; or la représentation du produit croisé est toujours b_1 qui corrèle seulement avec

e_{2g} en D_{6h} . Ceci confirme notre hypothèse énoncée lors de l'analyse du C_6H_6 : quand, dans le spectre des espèces hexagonales une combinaison 2.X (mode dégénéré) présentait une activité relativement grande (comme c'est le cas par exemple de 2.17 (e_{2u})), c'est la composante e_{2g} du produit des représentations qui en est responsable.

On voit donc que notre analyse est (abstraction faite de l'effet de matrice et de l'effet isotopique sur la valeur des fréquences de vibration) consistante avec une distribution hexagonale des charges électroniques. Le seul écart, très faible, est marqué par l'activité du mode 12.

3.2.2.- *La structure de la phosphorescence.* La structure du spectre est aussi caractéristique d'une transition interdite comme en fluorescence ; la plupart de l'intensité totale est fournie par l'excitation des modes 8a, a_1 (e_{2g} en D_{6h}), 9a, a_1 (e_{2g} en D_{6h}) et 5, b_2 (b_{2g} en D_{6h}) ; on retrouve (comme en C_6H_6) la grande activité de 5 mélangé aux modes 6, 9, 8 et 10 (avec les deux composantes) ; on retrouve les combinaisons du type 2.X, 8a+2.X et les combinaisons à quatre et cinq quanta ; on retrouve aussi l'activité faible des modes qui corrélaient avec les symétries a_{1g} et e_{1g} en D_{6h} provenant de l'effet de matrice et l'on détecte aussi, comme en fluorescence, l'activité très faible de 12. Cependant il y a un fait remarquable qui différencie nettement les deux transitions. En fluorescence la théorie prévoit (voir section 3.1.1) l'activité des modes de symétrie a_1 , a_2 et b_1 , mais, mis à part l'effet de matrice et celui du mode 12, on trouve seulement les modes qui corrélaient avec la symétrie E_{2g} en D_{6h} . En phosphorescence la théorie prévoit l'activité de modes de symétrie a_1 , b_1 et b_2 ; et en effet, tous les modes appartenant à ces classes de vibration sont actifs, la seule exception étant la composante b du mode ν_{16} . Parmi ces modes, ceux de déformation C-H(D) sont particulièrement actifs.

Nous ne croyons pas que la présence en phosphorescence de ces modes interdits dans le modèle D_{6h} soit due à un effet de matrice, car d'une part ils ne sont pas actifs dans le C_6H_6 et C_6D_6 (en P), et d'autre part ils ne sont pas non plus observés dans la fluorescence d'aucun des composés étudiés (voir, à propos de l'effet de matrice, le chapitre II, de la première partie).

On peut conclure en disant que l'analyse de la phosphorescence du monodeutérobenzène n'est pas compatible avec une distribution des charges électroniques de symétrie D_{6h} ; cette distribution doit avoir une symétrie C_{2v} très

marquée (*).

Les seuls calculs d'intensités vibroniques pour cette transition ont été faits par Nieman⁽¹⁸⁾. Ses prévisions théoriques s'accordent très mal avec nos résultats expérimentaux ; cependant dans son rapport on trouve une surprenante coïncidence entre ses intensités calculées et observées. Cette discordance entre nos résultats et les siens n'est qu'apparente, car elle est basée sur l'incroyable légèreté des analyses de Nieman. En effet, d'une part il a pris les fréquences de Brodersen et Langseth⁽¹⁹⁾ sans les soumettre à la moindre critique et, comme nous le verrons par la suite, une grande partie des attributions de ces auteurs⁽¹⁸⁾ sont très incorrectes ; d'autre part, il n'a pas tenu compte des complications introduites dans ces spectres par les interactions du type Fermi, notamment de celle, devenue classique entre 8 et 6+1. C'est ainsi que des calculs de Nieman, il ressort que 8a(a₁) doit contribuer avec 31 % à l'intensité totale, et 8b(b₁) avec 33 % ; il observe deux bandes, l'une à 1575 cm⁻¹, qu'il attribue à tort, à 8a, avec 33 % de l'intensité, l'autre à 1592 cm⁻¹, qu'il attribue, encore plus à tort, si possible, à 8b, avec 27 % de l'intensité. Nous savons maintenant que ces deux bandes (bandes 31 et 32 en analyse VI) sont les deux composantes de la résonance de Fermi : 8a ≈ 1593 cm⁻¹ et 6a+1 ≈ 1574 cm⁻¹. Cependant dans le cas du dérivé monodeutééré un doute pourrait exister car, par coïncidence, 8b ≈ 1573 cm⁻¹ ; mais le doute se dissipe dans d'autres dérivés, où cette coïncidence n'existe plus. Nieman a aussi étudié ces autres composés !

3.3.- LES FREQUENCES DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

Dans nos attributions en fréquence nous rentrons en contradiction avec les données existantes dans la littérature.

1) Le cas de 5 et 1. Nul doute que la bande 15 (analyse VI) doit être attribuée à 5 si l'on accepte une certaine cohérence entre les spectres de

(*) Nieman⁽¹⁸⁾ observe aussi l'activité de ces modes dans ses spectres en solution dans une matrice de C₆D₆ à la température de l'hélium liquide. Il est surprenant qu'il n'ait pas remarqué le différent comportement en F et en P ; paradoxalement, il affirme même que..."The phosphorescence of the deuterated benzenes also show striking agreement with selection rules based on a hexagonal geometry".⁽¹⁰⁾
(C'est nous qui soulignons)

toutes les espèces isotopiques. Ingold et coll.⁽²⁰⁾, à partir des données Raman et IR attribue à ce mode la fréquence de 922 cm^{-1} ; c'est certainement la dégénérescence entre ν_5 et ν_1 qui a trompé Ingold (voir notes aux analyses V et VI).

2) Le cas de 17b. Il est bien évident que si l'on accepte notre attribution pour 5 (ci-dessus) la bande 14 à 922 cm^{-1} (analyse VI) doit être nécessairement attribuée de par son intensité relativement faible, à un mode de la classe B_2 , le 17b ; cette fréquence de 922 cm^{-1} trouvée aussi par Ingold et coll.⁽²⁰⁾ dans le Raman et IR du C_6H_5D liquide a été déjà attribuée au mode 5 ; ils ont donc "perdu" une fréquence à cause de la dégénérescence entre 5 et 1 ; la fréquence qui leur manque pour compléter la classe B_2 , ils vont la trouver dans une bande à 990 cm^{-1} (qui est d'ailleurs interprétée alternativement par ces auteurs⁽²⁰⁾ comme une combinaison $166+11$ ($380+608$), ce qui semble être plus correcte.

3) Le cas des vibrations de déformation C-H(D). Pour ces fréquences nous sommes en bon accord avec Ingold⁽²⁰⁾, mais notre désaccord est complet avec Brodersen et Langseth⁽¹⁹⁾ en ce qui concerne 9b, 15 et 18b. Nous basons nos interprétations sur les arguments suivants : on vient de voir, (et les analyses des autres dérivés vont le confirmer) que la distribution des charges dans l'état fluorescent reste sensiblement hexagonale ; dans ce spectre les modes actifs sont seulement ceux qui corrélient avec la classe E_{2g} en D_{6h} ; les bandes 20 et 21 en fluorescence doivent être attribuées à 9b et 9a respectivement. Cependant une ambiguïté reste (et restera le long de ce travail) pour l'attribution de 15 et 18 : les bandes 13 et 17 (analyse VI) correspondent bien à ν_{15} et ν_{18b} , mais nous n'avons pas de critère pour savoir qui est qui !

4) Le cas des vibrations de valence C-C. Dans ce groupe la controverse tourne autour de 14, 8a et 8b. Notre attribution de 14 est incertaine (voir bande 34 en VI, et note 10) ; Brodersen et Langseth calculent la valeur de 1327 cm^{-1} , or dans notre spectre de phosphorescence les seules bandes que nous trouvons dans cette région (bande 24 et 25) sont parfaitement analysables (comme 17b+16b et 17a+16b respectivement) en gardant la cohérence interne de l'ensemble. Or, tous les modes de la classe B_1 doivent être actifs dans le spectre de phosphorescence...

Quant aux autres deux modes, l'attribution de la bande 32 (la plus intense du spectre) ne pose aucun problème ; pour l'attribution de 8b nous

avons une série de combinaisons de grande intensité et très caractéristiques dans tous les dérivés : ce sont $9a+2x8a$, $9b+2x8a$, $8a+2x9a$, etc..

5) Le cas des vibrations de valence C-H(D). Les attributions des bandes des spectres IR dans les régions de 2300 et 3000 cm^{-1} sont très incertaines à cause de la superposition d'une multitude de bandes et aux phénomènes de résonance entre plusieurs niveaux. Dans nos spectres électroniques nous pouvons nous guider par quelques critères qui résultent du besoin de cohérence de nos résultats et des règles de sélection de symétrie; pour le mode $7a$ nous avons un critère, déjà discuté lors de l'analyse des espèces hexagonales : c'est la grande activité en fluorescence et, plus encore, en absorption ; dans ce dernier spectre (voir planche XIII : absorption du D_1) on observe dans la région de 3000 cm^{-1} le démarrage d'une progression très intense ; son attribution à $7a$ est très certaine ; en conséquence la bande 88 en F doit être aussi attribuée à $7a$. La bande 87 correspond sans doute à $7b$, car dans sa classe, B_1 (voir plus loin) le rapport R-T exige l'intervention de deux modes C-H ($\sim 3000\text{ cm}^{-1}$). Dans la classe A_1 ce rapport R-T exige 2 fréquences C-H et 1 C-D ($\sim 2200\text{ cm}^{-1}$). La fréquence de 13 vient déterminée par la combinaison $18a+13$ (bande 120 en analyse V), ce mode est donc une vibration C-H. D'autre part la cohérence de l'ensemble de nos analyses veut qu'en F seulement soient actifs les modes qui corrélaient avec a_{1g} , e_{2g} et e_{1g} en D_{6h} ; alors la bande 59 dans ce spectre correspond nécessairement à 2 et la forte augmentation d'intensité de la progression $17a+17b+nx1$ au niveau de la bande 79 s'explique par la superposition de la transition $6a+2$.

Maintenant nous pouvons tester nos attributions par l'application de la règle de R-T (entre parenthèses, la valeur harmonique) entre C_6H_6 et C_6H_5D :

$$\text{Classe } A_1 : \frac{A_{1g} \cdot B_{1u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}}{A_1} (1,405)$$

$$\frac{991 \times 3055 \times 1010 \times 3045 \times 608 \times 3055 \times 1595 \times 1173 \times 1035 \times 1483 \times 3080}{983 \times 2274 \times 1007 \times 3042 \times 606 \times 3056 \times 1593 \times 1171 \times 1031 \times 1480 \times 3030} = 1,398$$

$$\text{Classe } B_1 : \frac{A_{2g} \cdot B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}}{B_1} (1,381)$$

$$\frac{1326 \times 1648 \times 1108 \times 608 \times 3055 \times 1595 \times 1173 \times 1035 \times 1483 \times 3080}{1295 \times 1635 \times 853 \times 606 \times 3043 \times 1574 \times 1155 \times 1073 \times 1445 \times 3074} = 1,378$$

$$\text{Classe } A_2 : \frac{E_{2u} \cdot E_{1g}}{A_2} (1,000)$$

$$\frac{402 \times 965 \times 847}{402 \times 967 \times 846} = 0,999$$

$$\text{Classe } B_2 : \frac{B_{2g} \cdot E_{2u} \cdot E_{1g} \cdot A_{2u}}{B_2} (1,358)$$

$$\frac{702 \times 990 \times 402 \times 965 \times 847 \times 675}{695 \times 980 \times 384 \times 922 \times 778 \times 608} = 1,351$$

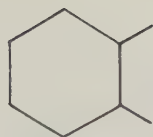
(L'accord est bon compte tenu du possible effet des anharmonicités, surtout dans les classes comportant des modes de vibration de valence C-H(D) ; voir Chap.I, seconde partie).

Tableau IV - Les fréquences fondamentales de C_6H_5D

Classe	N°	ν_I	ν_{II}
a_1	1	983	983
a_1	2	2.274	3.062
b_1	3	1.295	1.295
b_2	4	695	702
b_2	5	980	985
a_1	6a	606	607
b_1	6b	606	598
a_1	7a	3.056	2.276
b_1	7b	3.045	3.047
a_1	8a	1.593	1.595
b_1	8b	1.574	1.585
a_1	9a	1.171	1.177
b_1	9b	1.155	1.079
a_2	10a	846	849
b_2	10b	778	780
b_2	11	608	608
a_1	12	1.007	1.006
a_1	13	3.042	3.047
b_1	14	1.635	1.325
b_1	15	853	1.155
a_2	16a	402	404
b_2	16b	384	383
a_2	17a	967	969
b_2	17b	922	925
a_1	18a	1.031	1.035
b_1	18b	1.073	857
a_1	19a	1.480	1.479
b_1	19b	1.445	1.443
a_1	20a	3.030	3.050
b_1	20b	3.074	3.062

ν_I : ce travail

ν_{II} : Brodersen et Langseth, calc. pour le lig., réf. 19.



o-D₂ (C_{2v})

VII. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU 1,2-C₆H₄D₂
(PLANCHE VI)

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	37.783	(0)	[0,0]	a ₁	a _{1g}
2 ⁽²⁾	.752	31	(D ₁) ⁽¹⁾⁽³⁾		
3 ⁽²⁾	.736	47			
4 ⁽²⁾	.371	412	?		
5 ⁽²⁾	.290	493	6a(HTT)?		
6 ⁽²⁾	.212	571	(D ₃)?		
7	.184	599	6a	a ₁	e _{2g}
8	.145	638	(D ₁) ⁽³⁾		
9	.108	675	(D ₀) ⁽³⁾		
10	.097	686			
11 ⁽²⁾	.061	722	?		
11'	.047	736	6a+16a-16'a ⁽⁴⁾	a ₁	e _{2g}
12	.038	745	2x16a	a ₁	e _{2g}
13	.019	764	16a+16b	b ₁	e _{2g}
14	.005	778	2x16b	a ₁	e _{2g}
15 ⁽²⁾	36.991	792	(D ₁)		
16 ⁽²⁾	.970	813	(D ₀)		
17	.832	951	11+16a	b ₁	e _{2g}
18	.809	974	11+16b	a ₁ a ₁	a _{1g} e _{2g}
19 ⁽²⁾	.773	1.010	(p-D ₂)?		
20	.763	1.020	(D ₁)		
21	.726	1.057	(D ₁)		
22 ⁽²⁾	.674	1.109	?		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
23	36.653	1.130	9a	a_1	e_{2g}
24	.624	1.159	9b	b_1	e_{2g}
25	.614	1.169	2x11	a_1	a_{1g}
26	.583	1.200	2x6a	a_1	e_{2g}
27 ⁽²⁾	.565	1.218	(D_1)		
28 ⁽²⁾	.523	1.260	6b+4?	b_2	e_{1g}
29 ⁽²⁾	.492	1.291	?		
30	.434	1.349	6a+2x16a	a_1	e_{2g}
31	.413	1.370	6a+2x16b	a_1	e_{2g}
32	.397	1.386			
33	.341	1.442	4+10a	b_1	e_{2g}
34	.213	1.570	6a+1 ⁽⁵⁾	a_1	e_{2g}
35	.194	1.589	8a ⁽⁵⁾ 6a+12 ^(5')	a_1 b_1	e_{2g} e_{1u}
36	.171	1.612	(D_1)		
37	.146	1.637	(D_1)		
38	.131	1.652	(D_0)		
39	.108	1.675	2x15 (D_0)	a_1	a_{1g}
40	.077	1.706	6a+16a-16'a+1 ⁽⁴⁾	a_1	e_{2g}
41	.054	1.729	16a+16b+1	b_1	e_{2g}
42	.028	1.755	6a+2x11 5+10b	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
43	35.988	1.795	6a+2x6a	a_1	e_{2g}
44	.945	1.838	17a+17b	b_1	e_{2g}
45	.911	1.872	18a+12 6a+3	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
46	35.882	1.901	2x17b	a_1	e_{2g}
47	.859	1.924	6a+2x4	a_1	e_{2g}
48	.836	1.947	1+1	a_1	a_{1g}
49	.812	1.971	2x5 1+12	a_1 a_1	a_{1g} b_{1u}
50	.780	2.003	(D_1)		
51	.752	2.031	(D_1)		
52	.674	2.109	2x18b	a_1	a_{1g}
53	.647	2.135	6a+2x10b	a_1	e_{2g}
54	.624	2.159	6a+2x10a	a_1	e_{2g}
55 ⁽²⁾	.545	2.238	6b+4+1	b_2	e_{1g}
56	.522	2.261	2? 2x9a	a_1 a_1	a_{1g} a_{1g}
57 ⁽²⁾	.494	2.289	6a+2x15	a_1	e_{2g}
58	.470	2.313	18a+19b 2x9b	b_1	e_{2g}
59	.458	2.325	6a+2x16a+1	a_1	e_{2g}
60	.412	2.371	6a+2x17a	a_1	e_{2g}
61	.373	2.410	4+10a+1	b_1	e_{2g}
62 ⁽²⁾	.333	2.450	11+17a+1 ⁽⁶⁾	b_1	e_{2g}
63 ⁽²⁾	.288	2.495	18b+19a	b_1	e_{2g}
64	.264	2.519	6a+2x17b ⁽⁷⁾		
65	.245	2.538	6a+2x1	a_1	e_{2g}
66	.222	2.561	6a+2x5 ⁽⁸⁾ 6a+12+1 8a+1	a_1 a_1 a_1	e_{2g} e_{1u} e_{2g}
67	.200	2.583	6a+2x12 (D_1)	a_1	e_{2g}
68	.161	2.618	(D_1)		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{C}_{2v}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
69	35.141	2.642	2x15+1	a_1	a_{1g}
70	.105	2.678	6a+16-16'+2x1 ⁽⁴⁾	a_1	e_{2g}
71	.080	2.704	6a+2x18b	a_1	e_{2g}
72	.061	2.723	9a+8a ⁽¹⁰⁾ 6a+2x11+1 5+10b+1	a_1 a_1 a_1	e_{2g} e_{2g} e_{2g}
73	.045	2.738	9b+8a ⁽¹⁰⁾	b_1	e_{2g}
74	34.977	2.806	17a+17b+1	b_1	e_{2g}
75	.943	2.840	18a+12+1 6a+3+1	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
76	.904	2.875	6a+2 ⁽⁹⁾ 2x17b+1 6a+2x9a ⁽¹⁰⁾	a_1 a_1 a_1	e_{2g} e_{2g} e_{2g}
77	.896	2.887	6a+2x4+1 6a+9a+9b ⁽¹⁰⁾	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
78	.879	2.904	6a+2x9b ⁽¹⁰⁾	a_1	e_{2g}
79	.859	2.925	1+2x1	a_1	a_{1g}
80	.835	2.948	2x5+1	a_1	a_{1g}
81	.804	2.979	(D ₁)?		
82	.783	3.000	(D ₁)?		
83	.731	3.052	7b ⁽¹¹⁾	b_1	e_{2g}
84	.721	3.062	7a ⁽¹¹⁾	a_1	a_{1g}
85	.674	3.109	6a+2x10b+1	a_1	e_{2g}
86	.656	3.127	6a+2x10a+1	a_1	e_{2g}
87	.631	3.152	6a+2x3	a_1	e_{2g}
88	.591	3.192	2x14	a_1	a_{1g}
89	.558	3.225	2 +1	a_1	a_{1g}
90	.529	3.254	9a+9b+1	b_1	e_{2g}
91	.487	3.296	6a+2x16a+2x1	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
92	34.444	3.339	6a+2x17a+1	a_1	e_{2g}
93	.403	3.380	4+10a+2x1	b_1	e_{2g}
94	.315	3.468	6a+2x19a	a_1	e_{2g}
95	.278	3.505	6a+3x1	a_1	e_{2g}
96	.249	3.534	6a+12+2x1 6a+2x5+1 8+2x1	b_1 a_1 a_1	e_{1u} e_{2g} e_{2g}
97	.222	3.561	6a+2x12+1 (D_1)	a_1	e_{2g}
98	.194	3.589	6a+3x12 ⁽¹²⁾ (D_1)	b_1	e_{1u}
99	.172	3.612	2x15+3x1	a_1	a_{1g}
100	.106	3.677	6a+7a 6a+2x18b+2x1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
101	.087	3.696	9a+8a+1 ⁽¹⁰⁾	a_1	e_{2g}
102	.067	3.716	9b+8a+1 ⁽¹⁰⁾	b_1	e_{2g}
103	.053	3.730	6a+2x8b ⁽¹⁰⁾	a_1	e_{2g}
104	.023	3.760	6a+8a+8b	b_1	e_{2g}
105	33.999	3.784	17a+17b+2x1	b_1	e_{2g}
106	.969	3.814	6a+3+2x1	b_1	e_{2g}
107	.936	3.847	6a+2+1 6a+9a+9b+1	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
108	.906	3.877	6a+2x9b+1	a_1	e_{2g}
109	.871	3.912	18a+13	a_1	e_{2g}
110	.840	3.943	(D_1)		
111	.803	3.980	(D_1)		
112	.752	4.031	7b+1 ⁽¹¹⁾ 7a+1	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
113	.709	4.074	6a+2x10b+2x1	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribtton	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
114	33.689	4.094	6a+2x10a+2x1	a_1	e_{2g}
115	.634	4.149	2x14+1	a_1	a_{1g}
116	.580	4.203	2 + 2x1 7a+9b	a_1 b_1	a_{1g} e_{2g}
117	.556	4.227	9a+9b+2x1	b_1	e_{2g}
118	.513	4.270	6a+2x16a+3x1	a_1	e_{2g}
119'	.480	4.303	6a+2x17a+2x1	a_1	e_{2g}
119	.427	4.356	4+10a+3x1	b_1	e_{2g}
120	.346	4.437	6a+2x19a+1	a_1	e_{2g}
121	.313	4.470	6a+4x1	a_1	e_{2g}
122	.278	4.505	6a+12+3x1 6a+2x5+2x1 8a+3x1	b_1 a_1 a_1	e_{1u} e_{2g} e_{2g}
123	.227	4.556	6a+3x12+1 (D_1)	b_1	e_{1u}
124	.138	4.651	6a+2x18b+2x1 6a+7a+1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
125	.102	4.681	9b+8a+2x1	b_1	e_{2g}
126	.003	4.780	18a+12+3x1 6a+3+3x1	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
127	32.967	4.816	6a+2+2x1	a_1	e_{2g}
128	.940	4.843	6a+2x9b+2x1	a_1	e_{2g}
129	.906	4.877	18a+13+1	a_1	e_{2g}
130	.781	5.002	7a+2x1	a_1	e_{2g}
131	.714	5.069	6a+2x10a+3x1	a_1	e_{2g}
132	.695	5.088	?		
132'	.613	5.170	7a+9b+1	b_1	e_{2g}
133	.381	5.402	6a+2x19a+2x1	a_1	e_{2g}
134	.347	5.436	6a+5x1	a_1	e_{2g}

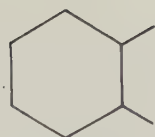
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
135	32.310	5.474	6a+12+4x1 6a+2x5+3x1 8a+4x1	b ₁ a ₁ a ₁	e _{1u} e _{2g} e _{2g}

Notes sur l'analyse de la fluorescence du 1,2-C₆H₄D₂

- (1) Impureté isotopique ; la bande est très faible et diffuse, mais l'analyse de la bande n° 8 confirme cette attribution.
- (2) Bande très faible et souvent diffuse au seuil de détection.
- (3) Pour simplifier l'écriture nous représentons les impuretés isotopiques de cette façon. Souvent nous écrivons simplement par exemple D₃ ; cela veut dire que nous ne sommes pas en mesure de préciser lequel des trois dérivés deutérés possible est en cause.
- (4) Bande chaude (voir Chap.VI, première partie).
- (5) L'interaction du type Fermi est déjà plus faible ici que chez D₀ et D₁ ; l'écartement entre les niveaux en remontant la progression est moins prononcé.
- (5') L'activité de cette combinaison est certaine (l'analyse de la phosphorescence le confirme) : l'interaction de Fermi étant faible, la bande 35 présente une intensité trop grande pour qu'elle soit due seulement à l'"emprunt" d'intensité du mode 8a chez la combinaison 6a+1.
- (6) La tête de cette progression n'est pas visible, car submergée par une raie du Hg.
- (7) La mesure est imprécise parce que cette bande se présente comme un épaulement de la progression principale.
- (8) Cette nouvelle attribution explique l'augmentation du rapport d'intensité entre les deux membres de l'interaction de Fermi.
- (9) Dans les autres dérivés cette progression montre une distribution "anormale" d'intensité. Ici, à cause de la superposition certaine, comme le prouve les analyses des autres dérivés, de la combinaison 6a+2, nous ne pouvons rien affirmer quant à l'intensité véritable de cette progression "hors le plan".
- (10) L'activité de ces combinaisons est remarquable. Dans le D₀ et D₁ elles sont moins intenses.
- (11) Le comportement de ces deux transitions est très particulier : on observe d'abord deux bandes qui, au terme suivant, semblent se confondre en une seule. Cependant les deux modes 7a et 7b, appartenant à des classes de symétrie différente ne peuvent pas interagir en principe. Le même comportement est observé chez le D₁ et p-D₂. Nous verrons dans l'analyse de ce

dernier qu'en aucun cas il ne s'agit du mode 2, qui, dans le cas où il aurait une fréquence de l'ordre de 3000 cm^{-1} , se placerait dans cette région.

- (12) La bande 98 est trop intense pour qu'elle soit à attribuer exclusivement à l'impureté isotopique. Dans les autres dérivés à symétrie C_{2v} on constate la présence au moins du premier membre des progressions construites sur la base de 12 ; cependant ici 12 n'est pas totalement symétrique ! La présence de l'impureté rend quand même l'attribution ambiguë.



VIII. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU 1,2-C₆H₄D₂
(PLANCHE VI)

o-D ₂ (C _{2v})					
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	29.748	- 245	4 ⁺ (1 ⁺)	a ₂	b _{2g}
2 ⁽²⁾	.543	- 39	(D ₃)		
3	.503	(0)	[0,0]	a ₁	a _{1g}
4	.465	38	(D ₁)		
5	28.904	599	6b	b ₁	e _{2g}
6	.876	627	(D ₁)?		
7	.843	661	4 ⁻	a ₂	b _{2g}
8	.766	738	(D ₁) 2x16a	a ₁	a _{1g}
9	.728	775	2x16b 10b	a ₁ a ₂	a _{1g} e _{1g}
10	.664	839	15 ⁽³⁾	a ₁	b _{2u}
11	.634	870	18a	b ₁	e _{1u}
12	.620	883	(m-D ₂) 17a	a ₂	e _{2u}
13	.577	926	(m-D ₂) ⁽⁴⁾		
14	.525	979	5	a ₂	b _{2g}
15	.492	1.011	(D ₁)		
16	.481	1.022	4+16a?	a ₁	e _{1u}
17	.452	1.051	18b ⁽³⁾	a ₁	e _{1u}
18	.374	1.129	9a ⁽³⁾	a ₁	e _{2g}
19	.349	1.155	9b ⁽³⁾	b ₁	e _{2g}
20	.296	1.207	(D ₁)		
20 ⁺	.263	1.240	(D ₀) 4+11	b ₁	b _{1u}
21	.230	1.273	3	b ₁	a _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
22 ⁽²⁾	28.209	1.294	?		
23	.187	1.317	17b+16a	b ₁	e _{2g}
24	.167	1.337	17b+16b	a ₁	e _{2g}
25	.129	1.374	6a+10b	a ₂	b _{2g}
26	.065	1.439	19a ⁽⁵⁾ 4+10b	b ₁ a ₁	e _{1u} e _{2g}
27	.059	1.444	19b ⁽³⁾ 4+10a	a ₁ b ₁	e _{1u} e _{2g}
28	.050	1.453	11+17a ⁽⁵⁾	b ₁	e _{2g}
29	.016	1.488	(D ₁)		
30	27.997	1.506	(D ₁)		
31	.936	1.567	6a+1 ⁽⁶⁾	a ₁	e _{2g}
32	.917	1.586	8a ⁽⁶⁾	a ₁	e _{2g}
33	.876	1.627	(D ₁) ⁽⁷⁾ 4+1	a ₂	b _{2g}
34	.837	1.667	(D ₀)		
35 ⁽²⁾	.808	1.696	?		
36 ⁽²⁾	.791	1.713	2x16a+1	a ₁	e _{2g}
37 ⁽²⁾	.767	1.737	2x16b+1 6a+9a	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
38	.746	1.758	5+10b 6a+9b	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}
39 ⁽²⁾	.726	1.778	(D ₁)		
40	.687	1.816	15+1	a ₁	b _{2u}
41	.657	1.846	18a+1	b ₁	e _{1u}
42	.641	1.863	17a+1 9a+2x16a ⁽⁸⁾	a ₂ a ₁	e _{2u} e _{2g}
43	.605	1.899	(m-D ₂) 9a+10b	a ₂	b _{2g}
44	.590	1.913	9a+2x16b	a ₁	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
45	27.574	1.930	9b+10a	a_2	b_{2g}
46	.551	1.953	5+1	a_2	b_{2g}
47	.505	1.998	(D ₁)		
48	.476	2.028	18b+1	a_1	e_{1u}
49 ⁽²⁾	.427	2.077	?		
50	.399	2.104	9a+1	a_1	e_{2g}
51	.373	2.131	9b+1	b_1	e_{2g}
52	.355	2.148	(Hg) 9b+12	a_1	e_{1u}
53	.334	2.170	(D ₁)		
54	.315	2.188	(D ₁)		
55	.289	2.214	(Hg)		
56	.257	2.247	3+1	b_1	a_{2g}
57	.240	2.263	2x9a	a_1	a_{1g}
58	.208	2.296	9a+2x11	a_1	e_{2g}
59	.181	2.322	8a+2x16a	a_1	e_{2g}
60	.150	2.353	8a+16a+16b	b_1	e_{2g}
61	.136	2.368	8a+2x16b	a_1	e_{2g}
62	.098	2.405	19a+1	b_1	e_{1u}
63	.084	2.419	19b+1	a_1	e_{1u}
64	.076	2.428	11+17a+1	b_1	e_{2g}
65	.037	2.467	(D ₁) 9a+2x4	a_1	e_{2g}
66	.022	2.481	(D ₁) 9b+2x4	b_1	e_{2g}
67 ⁽²⁾	26.995	2.508	?	a_1	e_{2g}
68	.969	2.535	6a+2x5 ⁽⁹⁾ 6a+2x1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
69	26.942	2.562	8a+1(9) 8a+5	a ₁ a ₂	e _{2g} e _{1g}
70	.922	2.582	8a+12 ⁽¹⁰⁾	b ₁	e _{1u}
71	.896	2.608	(D ₁)		
72	.871	2.633	(D ₁)		
73	.842	2.661	(D ₀)		
74	.805	2.698	6a+9a+1 ⁽⁶⁾	b ₁	e _{2g}
75	.781	2.722	9a+8a ⁽⁶⁾ 6a+9a+5	a ₁ a ₂	e _{2g} b _{2g}
76	.765	2.738	8a+2x11	a ₁	e _{2g}
77	.715	2.788	15+2x1	a ₁	b _{2u}
78	.682	2.821	18a+2x1	b ₁	e _{1u}
79	.666	2.838	9a+2x16a+1	a ₁	e _{2g}
80	.623	2.880	2x19a	a ₁	e _{2g}
81	.598	2.905	8a+2x4	a ₁	e _{2g}
82	.589	2.915	5+2x1	a ₂	b _{2g}
83	.530	2.974	(D ₁)		
84	.504	3.000	18b+2x1	a ₁	e _{1u}
85	.450	3.053	7a	a ₁	e _{2g}
86	.429	3.074	9a+2x1	a ₁	e _{2g}
87	.399	3.105	9b+2x1 9a+2x12 ⁽⁸⁾	b ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
88	.348	3.155	8a+2x10b ⁽¹¹⁾ 8a+2x10a ⁽¹¹⁾	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
89	.286	3.217	3+2x1	b ₁	a _{2g}
90	.213	3.291	8a+2x16a+1	a ₁	e _{2g}
91	.173	3.330	8a+2x18a	a ₁	e _{2g}
92	.153	3.350	8a+2x17a	a ₁	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
93	26.114	3.389	19b+2x1	a_1	e_{1u}
94	.031	3.473	6a+9a+5+10b ⁽¹²⁾	a_1	e_{2g}
95	.000	3.503	6a+2x5+1 6a+3x1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
96	25.970	3.533	8a+2x1 8a+5+1	a_1 a_2	e_{2g} e_{1g}
97	.951	3.553	8a+12+1	b_1	e_{1u}
98	.922	3.581	8a+2x12 (D ₁)	a_1	e_{2g}
99	.891	3.612	(D ₁)		
100	.842	3.661	6a+9a+2x1	a_1	e_{2g}
101	.818	3.685	6a+9a+2x5	a_1	e_{2g}
102	.788	3.715	9a+8a+5	a_2	b_{2g}
103	.754	3.749	15+3x1	a_1	b_{2u}
104	.685	3.818	9a+2x16a+1 8b+2x9a	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
105	.648	3.856	2x19a+1 8a+2x9a	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
106	.622	3.881	8b+2x9b ⁽¹³⁾	b_1	e_{2g}
107	.608	3.895	8a+2x9b 5+3x1	a_1 a_2	e_{2g} b_{2g}
108	.543	3.960	(D ₁)		
109	.510	3.993	4+5+10b+8a ⁽¹²⁾	a_2	b_{2g}
110	.458	4.046	15+2 ⁽¹⁴⁾ 9a+3x1	a_1	e_{2g}
111	.428	4.075	9b+3x1	b_1	e_{2g}
112	.374	4.130	8a+2x3	a_1	e_{2g}
113	.316	4.188	9a+13? 9a+7a	b_1 a_1	e_{1u} e_{2g}
114	.288	4.216	9b+7a 2x9a+2x5 ⁽⁹⁾	b_1 a_1	e_{2g} e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
115	25.255	4.248	$9a+9b+2x5^{(9)}$	b_1	e_{2g}
116	.229	4.274	$9a+2x8b^{(13)}$ $2x9b+2x5^{(9)}$	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
117	.205	4.298	$9b+2x8b^{(13)}$	b_1	e_{2g}
118	.191	4.312	$6a+5+9b+8a^{(9)}$ $9b+8a+8b$	a_2 a_1	b_{2g} e_{2g}
119	.157	4.347	$9a+8a+4+5^{(9)}$	a_1	e_{2g}
119'	.136	4.368	$19b+3x1$	a_1	e_{1u}
120	.068	4.435	$9a+8a+10b+5^{(9)}(12)$	a_1	e_{2g}
121	.031	4.472	$6a+4x1$	a_1	e_{2g}
122	.000	4.504	$8a+3x1$	a_1	e_{2g}
123	24.974	4.530	$8a+12+2x1$ (D_1)	b_1	e_{1u}
124	.940	4.564	$8a+3x12^{(15)}$ (D_1)	b_1	e_{1u}
125	.871	4.632	$8a+7a$	a_1	e_{2g}
126	.852	4.652	$6a+9a+3x5^{(9)}$	a_2	b_{2g}
127	.824	4.679	$9a+8a+2x5^{(9)}$	a_1	e_{2g}
128	.792	4.711	$9b+8a+2x5$ $8b+8a+6a+1$	b_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
129	.763	4.740	$8b+2x8a^{(16)}$ $3x6a+3x5$	b_1 a_2	e_{2g} b_{2g}
130	.582	4.921	(D_1)		
131	.411	5.092	$8a+2x3+1$	a_1	e_{2g}
132	.361	5.143	$9a+2x1$	a_1	e_{2g}
133	.288	5.216	$9a+9b+2x5+1$	b_1	e_{2g}
134	.265	5.238	$9a+2x8+1$ $2x9b+3x5$	a_1 a_2	e_{2g} b_{2g}
135	.237	5.267	$9b+2x8b+1$	b_1	e_{2g}

Notes sur la phosphorescence du $1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{D}_2$

- (1) Bande chaude (voir Chap.VI, première partie).
- (2) Bande très faible, au seuil de détection
- (3) Fréquence controversée.
- (4) Cette bande est inexplicable en termes des fréquences du 0-D_2 ; une progression semble démarrer à ce niveau sur la base d'une vibration d'environ 970 cm^{-1} (voir aussi bande 43). Nous pensons que la bande B est due à l'excitation du mode 5 du $m\text{-D}_2$ (composé que nous n'avons pas pu étudier) car vu le degré de deutération, l'origine électronique de la transition pour $1'0\text{-D}_2$ et $m\text{-D}_2$ doit se placer à environ la même fréquence absolue ; Brodersen et Langseth, qui ont étudié le $m\text{-D}_2$ donnent pour le mode 5 la fréquence de 923 cm^{-1} , et, en général sur les modes hors-le-plan, nous sommes en bon accord avec eux.
- (5) La largeur de la bande montre que plusieurs transitions sont superposées, ce qui explique l'imprécision de nos mesures. Cependant nous sommes sûrs que la plus grande partie de l'intensité provient de l'excitation du mode 19b (voir l'analyse des autres dérivés) ; la fréquence de ce mode est donc assez bien déterminée.
- (6) En interaction.
- (7) Comme d'habitude, la superposition de l'impureté isotopique empêche de vérifier l'activité de 14 qui doit, dans notre hypothèse (et celle d'Ingold) se manifester dans cette région.
- (8) Cette attribution se justifie par les critères de distribution d'intensité parmi les membres d'une progression, définis dans l'introduction de ce chapitre.
- (9) 1 et 5 sont encore très proches en fréquence et notre spectrographe (voir Chap.I, première partie) n'arrive pas à les séparer. Le mode 5 montre une très grande activité et la bande 68 (et bien d'autres dans le spectre) doit certainement présenter une polarisation mixte (voir Chap.IV, seconde partie).
- (10) C'est la présence de cette progression (inexplicable en d'autres termes) qui nous permet de fixer la fréquence du mode 12 et d'analyser la bande 35 en fluorescence.
- (11) Les deux transitions sont superposées comme le montre la largeur de la bande.
- (12) On retrouve (comme déjà observé dans le D_0 et D_1) l'activité des combinaisons à plusieurs quanta des modes qui corrélaient avec e_{2g} , b_{2g} et e_{1g} en D_{6h} .
- (13) Il faut remarquer que dans ce genre de combinaisons de plusieurs modes corrélaient avec la classe $E_{2g}(D_{6h})$ c'est toujours la composante b qui est la plus active.
- (14) Cette superposition explique le second changement observé du rapport d'intensité entre les progressions démarrant à 9a et 9b (le premier changement est observé dans les bandes 86 et 87).
- (15) Encore une fois, à cause de la superposition des bandes de l'impureté isotopique nous ne pouvons pas affirmer sans ambiguïté si la progression $8a+n \times 12$ existe réellement.

- (16) La bande qui correspondrait à $3x8a$ est cachée par une très intense raie du Hg ; cependant au terme suivant de la progression on peut vérifier que son intensité relative est très inférieure à celle de la progression qui démarre en bande 129. Encore une fois nous voyons que $3x8a$ est très faiblement active.

4.- COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES VII et VIII.

4.1.- LA STRUCTURE DES SPECTRES

4.1.1.- *Les règles de sélection.* La symétrie de ce dérivé est C_{2v} , mais l'axe de symétrie coïncide avec l'axe cartésien X ; de ce fait on ne peut plus employer le tableau de corrélation du chapitre I (seconde partie). La même situation sera trouvée d'ailleurs lors de l'analyse du dérivé O-D₄. Pour la corrélation, voir tableau V de ce chapitre.

Maintenant la transition de fluorescence ($^1B_{2u} - ^1A_{1g}$ en D_{6h}) devient $^1A_1 - ^1A_1$, "permise". Les vibrations autorisées appartiennent aux classes A₁, B₁ et B₂. Par contre en phosphorescence la transition est $^3B_1 - ^1A_1$ et les modes, dont l'activité est prévue par la théorie sont : a₁, a₂ et b₁. Or, voici ce que nous observons :

a) En fluorescence. Nous trouvons effectivement des modes et combinaisons actifs avec des symétries a₁, b₁ et b₂ (ces derniers extrêmement faibles), mais seulement ceux qui corréleront avec les symétries e_{2g}, a_{1g} et e_{1g} en D_{6h}, ces dernières donnant des bandes très faibles (effet de matrice).

b) En phosphorescence, par contre tous les modes, dont la symétrie est permise par la théorie des groupes, sont actifs, sauf 16a (16b est interdit par symétrie).

Nous retrouvons la même situation déjà observée dans le cas du D₁, à savoir, un effet isotopique différentiel sur la distribution des charges des états fluorescent et phosphorescent.

4.1.2.- *Le problème des caractères des modes de vibration.*

Les analyses des spectres de phosphorescence des dérivés à symétrie moléculaire C_{2v} présentent un problème, qui semble beaucoup inquiéter Nieman⁽¹⁸⁾. Dans les dérivés C_{2v}, où l'axe passe par un atome de carbone, les modes actifs sont ceux de la classe B₁ (c'est le cas du D₁ et, comme on le verra dans la suite des analyses, du O-D₃ et du m-D₄) ; quand l'axe passe au milieu de la liaison C-C, les modes actifs appartiennent à la classe A₁ (c'est le cas du O-D₂ et O-D₄), mais on constate que ce sont toujours les mêmes modes de vibration qui sont actifs ; c'est une affaire triviale de changements de coordonnées (comme Nieman fini d'ailleurs par le reconnaître). Cependant nous allons profiter de cette "affaire" (qui n'est triviale qu'en apparence) pour

justifier notre travail et nous éviter un procès d'intention. En effet, certains esprits pourraient penser que la discussion engagée à propos de la numérotation des modes de vibration est byzantine, car, prenons le cas déjà discuté du D_1 : est-il vraiment important de savoir, par exemple, si la fréquence fondamentale observée de 1155 cm^{-1} doit être "étiquetée" 9b ou 15, si tout le monde est d'accord pour dire qu'elle appartient à la classe A_1 ? Cette classe (voir Chap. I, seconde partie) du groupe C_{2v} corrèle avec plusieurs classes du groupe D_{6h} , et la théorie nous enseigne que chaque mode de la classe A_1 doit être une combinaison linéaire de tous les modes de toutes les classes en corrélation. Cette proposition est vraie par principe, mais nous opposerons à ces esprits l'argument suivant : dans nos spectres nous trouvons des indices qui montrent que, malgré cette proposition, les modes de vibration doivent conserver les mêmes "caractères", la même "forme" du C_6H_6 au C_6D_6 en passant par tous les degrés de deutération. L'affaire des coordonnées dont on a parlé plus haut est un de ces indices. Dans chaque dérivé C_{2v} il y a 11 modes totalement symétriques, or il y en a toujours un seul sur la base duquel les progressions sont construites (le mode 1) ; cela veut dire qu'il y a un seul mode où tous les groupements atomiques C-H(D) vibrent en phase. C'est un autre indice.

Si cette hypothèse de la "conservation des caractères" est correcte le travail de numérotation des modes, autrement dit, de fixer sans ambiguïté la fréquence d'un mode particulier dans chaque dérivé isotopique, est une tâche non dépourvue d'intérêt, car ces données sont alors nécessaires pour établir la forme du potentiel de la molécule de benzène, problème qui à l'heure actuelle, n'a pas encore trouvé de solution.

Fiers donc de son intérêt scientifique, nous continuons ce travail de numérotation.

4.2.- LES FREQUENCES DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

a) Le cas des vibrations de valence C-H. Le désaccord est profond entre nos attributions et celles de Brodersen et Langseth (réf.19 page 248) ; voir tableau V. En ce qui concerne les modes 9a et 9b, il n'y a pas d'ambiguïté possible, car ils sont les seuls (les restants étant exclus par les règles de sélection de symétrie) qui peuvent être actifs en F (bandes 23 et 24) et, la cohérence de nos analyses veut que ces modes soient les plus actifs, tout de suite après 8a, en P (bandes 18 et 19). Pour distinguer entre les deux nous appliquons le critère suivant : 9a est toujours le plus intense (critère de

cohérence). Il faut souligner que pour le rapport isotopique le choix inverse aurait été plus souhaitable. Quant aux modes 15 et 18b, nous n'avons pas de critère pour les différencier.

b) Le cas des vibrations de valence C-C. Pour le mode 14 certains indices montrent que notre attribution est la plus correcte : d'abord elle est plus en accord avec la règle R-T ; ensuite cette attribution permet d'expliquer la bande 88 en analyse VII. En phosphorescence où tous les modes a_1 sont actifs nous trouvons la bande 22 (1294 cm^{-1}) qui s'accorde assez bien avec l'attribution de Brodersen et Langseth, cependant elle est trop faible pour que ce soit une fréquence fondamentale de la classe A_1 .

Les modes 8 sont établis par les combinaisons $9+2 \times 8$; $8+2 \times 9$ et $8+2 \times 8$; 8a est la bande la plus intense du spectre. Ces combinaisons confirment en outre les attributions de 9a et 9b ; nos attributions pour 8a et 8b sont en relativement bon accord avec les mesures IR de Brodersen et Langseth, mais pas avec les résultats de leurs calculs (voir réf.19).

La fréquence du mode 19b est sans problème chez nous, car il est toujours très actif dans tous les dérivés étudiés (voir note 5 à l'analyse de P). La fréquence donnée par Brodersen et Langseth pour le mode 19a est trop grande pour le rapport R-T. Nous trouvons bien une bande en P(28) à 1453 cm^{-1} , mais pour la cohérence des analyses elle doit être attribuée à $11+17a$.

c) Le cas des vibrations de valence C-H(D). En appliquant les mêmes critères établis lors de l'analyse de D_1 les fréquences des modes 7a, 7b, 2 et 13 sont bien établies ; les autres viennent automatiquement fixées par la règle du produit de Redlich-Teller.

Voici maintenant les rapports R-T pour le couple $D_0/O-D_2$ (valeur harmonique entre parenthèses) :

$$\text{Classe } A_1 : \frac{A_{1g} \cdot B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}}{A_1} \quad (1.973)$$

$$\frac{991 \times 3055 \times 1108 \times 1648 \times 608 \times 3055 \times 1595 \times 1173 \times 1035 \times 1483 \times 3080}{974 \times 2275 \times 839 \times 1605 \times 599 \times 3062 \times 1587 \times 1130 \times 1055 \times 1444 \times 3070} = 1.972$$

$$\text{Classe } B_1 : \frac{A_{2g} \cdot B_{1u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}}{B_1} \quad (1.907)$$

$$\frac{1326 \times 1010 \times 3045 \times 608 \times 3055 \times 1595 \times 1173 \times 1035 \times 1483 \times 3080}{1273 \times 990 \times 3050 \times 599 \times 3052 \times 1570 \times 1155 \times 870 \times 1435 \times 2270} = 1.870$$

$$\text{Classe } A_2 : \frac{B_{2g} \cdot E_{1g} \cdot E_{2u}}{A_2} \quad (1.389)$$

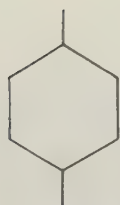
$$\frac{990 \times 702 \times 847 \times 402 \times 965}{979 \times 661 \times 775 \times 372 \times 883} = 1.386$$

$$\text{Classe } B_2 : \frac{A_{2u} \cdot E_{1g} \cdot E_{2u}}{B_2} \quad (1.328)$$

$$\frac{675 \times 847 \times 402 \times 965}{583 \times 780 \times 387 \times 950} = 1.327$$

Tableau V - Les fréquences fondamentales de 1,2-C₆H₄D₂

Classe		N°	(Cetravail)	(B. et L.)
D _{6h}	C _{2v}		ν_I	ν_{II}
A _{1g}	a ₁	1	974	977
	a ₁	2	2.275	3.062
A _{2g}	b ₁	3	1.273	1.268
B _{2g}	a ₂	4	661	663
	a ₂	5	979	983
E _{2g}	a ₁	6a	599	592
	b ₁	6b	599	603
	a ₁	7a	3.062	2.281
	b ₁	7b	3.052	2.271
	a ₁	8a	1.587	1.577
	b ₁	8b	1.570	1.590
	a ₁	9a	1.130	1.053
	b ₁	9b	1.155	1.129
E _{1g}	b ₂	10a	780	782
	a ₂	10b	775	775
A _{2u}	b ₂	11	583	577
B _{1u}	b ₁	12	990	997
	b ₁	13	3.050	3.047
B _{2u}	a ₁	14	1.605	1.298
	a ₁	15	839	1.159
E _{2u}	a ₂	16a	372	374
	b ₂	16b	387	393
	a ₂	17a	883	888
	b ₂	17b	950	954
E _{1u}	b ₁	18a	870	871
	a ₁	18b	1.055	842
	b ₁	19a	1.435	1.434
	a ₁	19b	1.444	1.458
	b ₁	20a	2.270	3.060
	a ₁	20b	3.070	3.070



IX. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU 1,4-C₆H₄D₂
(PLANCHE VII)

p-D₂ (D_{2h})

N	ν (cm ⁻¹)	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	37.778	(0)	[0,0]	a _g	a _{1g}
2	.743	35	(D ₁)		
3 (1)	.294	483	6a(HTT)?		
4 (1)	.191	587	?		
5	.179	599	6a	a _g	e _{2g}
6	.144	634	(D ₁)		
7	.107	671	(D ₀)		
7, (1)	.090	688			
8	.050	728	(bande chaude) 2x16b	a _g	a _{1g}
9	.044	734	(Hg)		
10	.013	765	16a+16b (2)	b _{1g}	e _{2g}
11	36.991	786	(D ₁)		
12	.974	804	2x16a	a _g	a _{1g}
13	.816	962	11+16b	a _g	e _{2g}
14	.801	977	1 (3)	a _g	a _{1g}
15	.776	1.002	11+16a	b _{1g}	e _{2g}
16	.765	1.013	(D ₁)		
17	.606	1.172	9a	a _g	e _{2g}
18	.581	1.197	2x11 (3)	a _g	a _{1g}
19	.544	1.234	4+6b (3)	b _{2g}	e _{1g}
20	.508	1.270	2x4 (3)	a _g	a _{1g}
21	.468	1.310	3 (4) (3)	b _{1g}	a _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
22	36.454	1.324	6a+2x16b	a_g	e_{2g}
23	.409	1.369	4+10b	a_g	e_{2g}
24	.374	1.404	6a+2x16a	a_g	e_{2g}
24 ⁽¹⁾	.327	1.451	?		
25 ⁽¹⁾	.316	1.462	?		
26	.306	1.472	2x10b	a_g	a_{1g}, e_{2g}
27	.295	1.483	4+10a	b_{1g}	e_{2g}
27 ⁽⁵⁾	.263	1.515	9b+6a	b_{1g}	e_{2g}
28 ⁽⁵⁾	.221	1.557	5+6b	b_{2g}	e_{1g}
29	.208	1.569	6a+1 ⁽⁶⁾	a_g	e_{2g}
30	.189	1.589	8a ⁽⁶⁾	a_g	e_{2g}
31	.167	1.611	(D ₁)		
32	.151	1.627	(D ₁) 2x15	a_g	a_{1g}
33	.134	1.644	(D ₀)		
34	.107	1.671	(D ₀)		
35	.081	1.697	2x10a 5x10b	a_g a_g	a_{1g}, e_{2g} e_{2g}
36 ⁽¹⁾	.057	1.721	(D ₁)?		
37	.034	1.744	2x18a	a_g	a_{1g}
37 ¹	35.986	1.791	5+10a	b_{1g}	e_{2g}
38	.975	1.803	6a+2x11	a_g	e_{2g}
39	.939	1.838	17a+17b ⁽²⁾	b_{1g}	e_{2g}
40	.914	1.864	6a+2x4	a_g	e_{2g}
41	.841	1.937	2x17a	a_g	e_{2g}
42	.823	1.955	1+1	a_g	e_{2g}
43	.795	1.982	2x12	a_g	a_{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
44	35.747	2.031	(D ₁)		
45	.710	2.068	6a+2x10b	a _g	e _{2g}
46	.659	2.118	(Hg)		
47 ⁽¹⁾	.647	2.131	18a+18b	b _{1g}	e _{2g}
48	.626	2.152	9a+1	a _g	e _{2g}
49	.604	2.173	2x11+1	a _g	a _{1g}
50 ⁽¹⁾	.585	2.193	2x18b	a _g	a _{1g}
51 ⁽¹⁾	.565	2.213	4+6b+1	b _{2g}	e _{1g}
52 ⁽¹⁾	.544	2.234	6a+2x15	a _g	e _{2g}
53	.528	2.250	2x4+1	a _g	a _{1g}
54	.496	2.281	2	a _g	a _{1g}
55	.485	2.292	6a+2x10a	a _g	e _{2g}
56 ⁽¹⁾	.462	2.316	?		
57	.436	2.342	2x9a	a _g	a _{1g} ?
58	.332	2.446	2x10b+1	a _g	e _{2g}
59	.321	2.457	4+10a+1	b _{1g}	e _{2g}
60 ⁽¹⁾	.291	2.487	9a+3	b _{1g}	e _{2g}
61 ⁽¹⁾	.263	2.515	6a+2x5	a _g	e _{2g}
62	.236	2.542	6a+2x1 ⁽⁶⁾	a _g	e _{2g}
63	.213	2.565	8a+1 ⁽⁶⁾	a _g	e _{2g}
64	.192	2.586	(D ₁) 6a+2x12	a _g	e _{2g}
65	.168	2.610	2x3 (D ₁)	a _g	a _{1g}
66	.143	2.635	(D ₀)		
67	.116	2.662	(D ₀)		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
68	35.105	2.673	2x10a+1 5+10b+1	a_g a_g	e_{2g} e_{2g}
69	.075	2.703	(D ₁)		
70	.056	2.722	2x18a+1	a_g	a_{1g}
71	.024	2.753	9a+8a	a_g	e_{2g}
72	34.997	2.780	6a+2x11+1	a_g	e_{2g}
73	.966	2.811	17a+17b+1 ⁽⁷⁾	b_{1g}	e_{2g}
74	.946	2.831	6a+2x4+1	a_g	e_{2g}
75	.927	2.851	2x19b	a_g	a_{1g}
76 ⁽¹⁾	.896	2.882	6a+2	a_g	e_{2g}
77	.868	2.910	2x17a+1 ⁽⁷⁾ 19a+19b	a_g b_{1g}	e_2 e_{2g}
78	.838	2.939	2x19a	a_g	a_{1g}
79	.820	2.958	2x12+1	a_g	a_{1g}
80 ⁽¹⁾	.782	2.996	(D ₁)?		
81	.739	3.039	7a ⁽⁸⁾	a_g	e_{2g}
82	.724	3.053	7b ⁽⁸⁾	b_{1g}	e_{2g}
83 ⁽¹⁾	.694	3.084	(D ₁)		
84 ⁽¹⁾	.678	3.100	6a+9b+8a?	b_{1g}	e_{2g}
85	.651	3.127	2x8b	a_g	e_{2g}
86	.626	3.152	8a+8b	b_{1g}	e_{2g}
87	.601	3.176	2x8a	a_g	e_{2g}
88	.563	3.214	2x14	a_g	a_{1g}
89	.549	3.229	6a+2x3	a_g	e_{2g}
90	.520	3.258	2+1	a_g	e_{2g}
91	.499	3.279	6a+2x10a+1	a_g	e_{2g}
92	.468	3.310	2x9a+1	a_g	e_{2g}

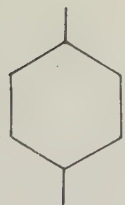
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
92 ⁽¹⁾	34.447	3.331	6a+9a+8b	b _{1g}	e _{2g}
93	.358	3.420	2x10b+2x1	a _g	e _{2g}
94	.347	3.431	4+10a+2x1	b _{1g}	e _{2g}
95	.307	3.471	9a+3+1	b _{1g}	e _{2g}
96	.275	3.503	6a+2x5+1	a _g	e _{2g}
97	.264	3.514	8a+2x1 ⁽⁶⁾	a _g	e _{2g}
98	.238	3.540	6a+3x1 ⁽⁶⁾		
98 [†]	.216	3.562	(D ₁) 6a ¹ +2x12+1	a _g	e _{2g}
99	.191	3.587	2x3+1 6a+8a+3	a _g b _{1g}	a _{1g} a _{2g}
100	.163	3.615	(D ₀)?		
101	.131	3.647	6a+7a 5+10b+2x1	a _g a _g	e _{2g} e _{2g}
101 ⁽¹⁾	.088	3.690	?		
102	.056	3.722	9a+8a+1 6a+2x8b	a _g a _g	e _{2g} e _{2g}
103	.026	3.752	6+2x11+2x1 6a+8a+8b	a _g b _{1g}	e _{2g} e _{2g}
104	33.995	3.783	17a+17b+2x1 6a+2x8a	b _{1g} a _g	e _{2g} e _{2g}
105	.975	3.803	6a+2x4+2x1	a _g	e _{2g}
106	.951	3.826	2x19b+1	a _g	a _{1g}
107 ⁽¹⁾	.931	3.847	?		
108	.907	3.870	19a+19b+1	b _{1g}	e _{2g}
109	.892	3.886	2x17a+2x1	a _g	e _{2g}
110 ⁽¹⁾	.880	3.898	2x19a+1	a _g	a _{1g}
111 ⁽¹⁾	.863	3.915	(D ₁)? 2x12+2x1	a _g	a _{1g}
112 ⁽¹⁾	.842	3.936	?		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{D}_{2\text{h}}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6\text{h}}}$
113	33.763	4.015	7a+1	a_g	e_{2g}
114	.748	4.030	7b+1	b_{1g}	e_{2g}
115 ⁽¹⁾	.714	4.064	13+18a	a_g	e_{2g}
116	.647	4.130	8a+8b+1	b_{1g}	e_{2g}
117	.627	4.151	2x8a+1	a_g	e_{2g}
118	.592	4.186	2x4+1	a_g	a_{1g}
119	.546	4.232	2+2x1	a_g	a_{1g}
120	.524	4.254	6a+2x10+2x1	a_g	e_{2g}
121 ⁽¹⁾	.501	4.277	2x9a+2x1	a_g	e_{2g}
122 ⁽¹⁾	.477	4.301	?		
123	.384	4.394	4+10a+3x1	b_{1g}	e_{2g}
124	.330	4.448	6a+2x5+2x1	a_g	e_{2g}
125	.298	4.480	8a+3x1	a_g	e_{2g}
126	.265	4.513	6a+4x1	a_g	e_{2g}
127	.216	4.561	6a+8a+3+1 (D_1)	b_{1g}	a_{2g}
128	.159	4.619	6a+7a+1	a_g	e_{2g}
129	.084	4.694	6a+2x8b+1	a_g	e_{2g}
130	.055	4.723	6a+8a+8b+1	b_{1g}	e_{2g}
131	.022	4.756	6a+2x8a+1	a_g	e_{2g}
132	32.974	4.804	2x19b+2x1	a_g	a_{1g}
133	.923	4.855	2x17a+3x1	a_g	e_{2g}
134 ⁽¹⁾	.887	4.891	(D_1)?		
135 ⁽¹⁾	.801	4.976	?		
136	.779	4.998	7a+2x1	a_g	e_{2g}
137	.681	5.097	8a+8b+2x1	b_{1g}	e_{2g}
138	.656	5.122	2x8a+2x1	a_g	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
139	32.572	5.206	2+3x1	a_g	a_{1g}
140	.406	5.371	4+10a+4x1	b_{1g}	e_{2g}
141	.329	5.449	8a+4x1	a_g	e_{2g}
142	.292	5.486	6a+5x1	a_g	e_{2g}

Notes sur l'analyse de la fluorescence du 1,4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2$

- (1) Bande au seuil de détection.
- (2) Les combinaisons des deux composantes d'un mode dégénéré en D_{6h} sont très actives.
- (3) Dans ce composé à symétrie $D_{2h}(\equiv V_h)$ les bandes dues à l'effet de matrice sont plus intenses que dans les autres dérivés (il faut se rappeler que la symétrie effective que nous avons déduite pour la molécule dans ces conditions expérimentales est aussi D_{2h}).
- (4) Pour la première fois nous remarquons l'activité de ce mode (prévu par l'effet de matrice).
- (5) Il pourrait s'agir tout simplement du fond continu qui accompagne la "raie sans phonons" (voir Chap.II, première partie).
- (6) En résonance de Fermi ; dans ce cas l'interaction est très particulière : au troisième terme de la progression (bandes 97-98) il y a un renversement du rapport d'intensité que nous interprétons comme étant dû à un croisement des niveaux.
- (7) On retrouve la distribution "anormale" d'intensité parmi les membres de la progression où interviennent des modes hors le plan.
- (8) Le comportement de ces deux transitions a été déjà observé chez le D_1 et $O\text{-D}_2$; ici nous avons la confirmation de cette attribution, car la règle de R-T l'exige (voir commentaires ci-après).



- 143 -

X. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU 1,4-C₆H₄D₂
(PLANCHE VII)

P-D₂ (D_{2h})

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	29.504	- 12	(O-D ₂)?		
2	.492	(0)	[0,0] ⁽¹⁾	a _g	a _{1g}
3 ⁽²⁾	.463	29	(D ₁)		
4 ⁽²⁾	.422	70	(D ₀)		
5 ⁽²⁾	28.907	585	(O-D ₂)?		
6	.899	593	6b ⁽³⁾	b _{1g}	e _{2g}
7	.864	628	4 ⁽⁴⁾	b _{3g}	b _{2g}
8 ⁽²⁾	.825	667	(D ₀)		
9 ⁽²⁾	.798	694	?		
10	.768	724	10b ⁽⁴⁾ 2x16b	b _{3g} a _g	e _{1g} e _{2g}
11	.730	762	16a+16b	b _{1g}	e _{2g}
12	.691	801	2x16a	a _g	e _{2g}
13 ⁽²⁾	.651	841	(D ₁)?		
14	.613	879	(D ₁)		
15	.587	905	9b	b _{1g}	e _{2g}
16	.548	944	(D ₁)		
17	.536	956	5	b _{3g}	b _{2g}
18	.515	977	1	a _g	a _{1g}
19	.487	1.005	11+16a (D ₁)	b _{1g}	e _{2g}
20	.444	1.048	(D ₀)		
21	.393	1.098	(D ₁)		
22 ⁽²⁾	.368	1.124	?		
23	.324	1.168	9a ⁽⁴⁾	a _g	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
24	28.294	1.198	(D ₁)		
25	.261	1.231	(D ₀) 4+6a	b _{3g}	e _{1g}
26	.229	1.263	2x4	a _g	a _{1g}
27	.200	1.292	3(1)	b _{1g}	a _{2g}
28	.187	1.305			
29	.167	1.325	10b+6a	b _{3g}	b _{2g}
30	.129	1.363	10b+4	a _g	e _{2g}
31(2)	.093	1.399	6a+2x16a?	a _g	e _{2g}
32(2)	.055	1.437	6b+10a	b _{3g}	b _{2g}
33	.019	1.473	4+10a 2x10b	b _{1g} a _g	e _{2g} a _{1g}
34(2)	27.957	1.535	?		
35	.928	1.564	6a+1(5)	a _g	e _{2g}
36	.906	1.586	8a(5)	a _g	e _{2g}
37	.876	1.616	(D ₁)		
38	.830	1.662	(D ₀)		
39	.791	1.701	2x16b+1	a _g	e _{2g}
40	.746	1.746	16a+16b+1	b _{1g}	e _{2g}
41	.704	1.788	2x16a+1	a _g	e _{2g}
42	.689	1.803	5+10a	b _{1g}	e _{2g}
43	.613	1.879	9b+1	b _{1g}	e _{2g}
44	.560	1.932	5+1	b _{3g}	b _{2g}
45	.535	1.957	1+1	a _g	a _{1g}
46	.506	1.986	(D ₁)		
47(2)	.457	2.035	(D ₀)		
48(2)	.416	2.076	(D ₁)		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
49 ⁽²⁾	27.355	2.137	?		
50	.346	2.146	9a+1	a_g	e_{2g}
51	.316	2.176	(D ₁)		
52	.276	2.216	(D ₀) 4+6a+1	b_{3g}	e_{1g}
53	.207	2.285	2 3+1	a_g b_{1g}	a_{1g} a_{2g}
54	.189	2.303	8a+2x16b	a_g	e_{2g}
55 ⁽²⁾	.149	2.343	10b+4+1	a_g	e_{2g}
56 ⁽²⁾	.121	2.371	8a+2x16a	a_g	e_{2g}
57	.062	2.430	9a+2x4	a_g	e_{2g}
58	.040	2.452	4+10a+1	b_{1g}	e_{2g}
59	26.981	2.511	?(6)		
60	.956	2.536	6a+2x1 ⁽⁵⁾ 8a+5 ⁽⁷⁾	a_g b_{3g}	e_{2g} e_{1g}
61	.924	2.568	8a+1 ⁽⁵⁾	a_g	e_{2g}
62	.892	2.600	(D ₁)		
63	.767	2.725	6a+9a+5	b_{3g}	b_{2g}
64	.754	2.738	6a+9a+1	a_g	e_{2g}
65	.729	2.763	9a+8a	a_g	e_{2g}
66	.714	2.778	5+10a+1	b_{1g}	e_{2g}
67 ⁽²⁾	.673	2.819	?		
68	.634	2.858	9b+2x1	b_{1g}	e_{2g}
69	.587	2.905	5+2x1	b_{3g}	b_{2g}
70	.537	2.955	(D ₁)		
71 ⁽²⁾	.494	2.998	8a+3	b_{1g}	e_{2g}
72 ⁽²⁾	.454	3.038	7a	a_g	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{D}_{2\text{h}}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6\text{h}}}$
73 ⁽²⁾	26.437	3.055	7b	b _{1g}	e _{2g}
74	.386	3.106	?		
75	.372	3.120	9a+2x1	a _g	e _{2g}
76	.336	3.156	(D ₁) 8a+8b	b _{1g}	e _{2g}
77 ⁽²⁾	.319	3.173	2x8a	a _g	e _{2g}
78 ⁽²⁾	.298	3.194	(D ₀)		
79	.234	3.257	2+1	a _g	a _{1g}
80	.207	3.285	8+2x16b+1	a _g	e _{2g}
81	.174	3.318	9a+2x6a+1 ⁽⁵⁾	a _g	e _{2g}
82	.146	3.346	6a+9a+8a ⁽⁵⁾	a _g	e _{2g}
83	.121	3.371	8b+2x9b	b _{1g}	e _{2g}
84	.095	3.397	8a+2x9b	a _g	e _{2g}
85 ⁽²⁾	.018	3.474	6a+2x5+1?	a _g	e _{2g}
86	25.993	3.498	6a+3x1 ⁽⁵⁾ 8a+2x5 ⁽⁷⁾	a _g a _g	e _{2g} e _{2g}
87	.957	3.535	8a+2x1 ⁽⁵⁾	a _g	e _{2g}
88	.925	3.567	(D ₁)		
89	.854	3.638	8b+9a+9b	a _g	e _{2g}
90	.795	3.697	6a+9a+2x5 ⁽⁸⁾	a _g	e _{2g}
91	.758	3.734	9a+8a+5 8a+2x6a+1	b _{3g} a _g	b _{2g} e _{2g}
92	.714	3.778	6a+2x8a	a _g	e _{2g}
93	.674	3.818	9b+2x5+1	b _{1g}	e _{2g}
94	.620	3.872	8a+2	a _g	e _{2g}
95	.596	3.896	8b+2x9a ⁽⁹⁾	b _{1g}	e _{2g}
96	.551	3.941	9b+7a 8a+2x9a	b _{1g} a _g	e _{2g} e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
97	25.512	3.980	(D ₁)?		
98	.473	4.019	7a+5	b _{3g}	e _{1g}
99	.453	4.039	9b+2x8b	b _{1g}	e _{2g}
100	.413	4.079	9b+2x8a ⁽⁹⁾	b _{1g}	e _{2g}
101	.381	4.110	9a+3x1	a _g	e _{2g}
102	.335	4.157	(D ₁)		
103	.293	4.199	(D ₁)		
104	.279	4.213	9a+7a	a _g	e _{2g}
105	.256	4.236	2+2x1	a _g	a _{1g}
105'	.250	4.242	(D ₁)		
106	.210	4.282	9a+2x6a+5+1 ⁽⁵⁾	b _{3g}	b _{2g}
107	.183	4.309	6a+9a+8a+5 ⁽⁵⁾	b _{3g}	b _{2g}
108	.156	4.336	9a+8a+8b 9a+2x8a	b _{1g} a _g	e _{2g} e _{2g}
109 ⁽²⁾	.125	4.367	(D ₁)		
110	.061	4.431	6a+2x5+2x1	a _g	e _{2g}
111	.036	4.456	6a+4x1 ⁽¹⁾ 8a+2x5+1	a _g	e _{2g}
112	.024	4.468		a _g	e _{2g}
113	24.987	4.505	8a+3x1	a _g	e _{2g}
114	.949	4.543	(D ₁)		
115	.889	4.603	8a+7a ⁽¹⁾	a _g	e _{2g}
116	.875	4.617			
117	.827	4.665	9a+8a+2x5	a _g	e _{2g}
118	.786	4.706	9a+8a+5+1 8a+2x8b 8a+2x6a+5+1 ⁽⁵⁾	b _{3g} a _g b _{3g}	b _{2g} e _{2g} b _{2g}
119	.763	4.729	6a+2x8a+5 ⁽⁵⁾	b _{3g}	b _{2g}
120 ⁽²⁾	.635	4.857	?		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
121	24.614	4.878	8b+2x9a+1	b_{1g}	e_{2g}
122 ⁽²⁾	.585	4.907	8a+2x9a+1	a_g	e_{2g}
123 ⁽²⁾	.559	4.933	?		
124	.470	5.022	9b+2x8a+1 ⁽¹¹⁾	b_{1g}	e_{2g}
125	.429	5.063	9a+4x1	a_g	e_{2g}
126	.396	5.096	(D ₁)?		
127 ⁽²⁾	.328	5.164	(D ₁)		
128	.299	5.193	9a+7a+1	a_g	e_{2g}
129	.236	5.256	6a+9a+8a+2x5	a_g	e_{2g}
130	.205	5.287	6a+9a+8a+5+1	b_{3g}	b_{2g}
131	.162	5.330	9a+8a+8b+1	b_{1g}	e_{2g}
132 ⁽²⁾	.137	5.355	?		
133 ⁽²⁾	.104	5.388	?		
134	.076	5.416	?		
135	.056	5.436	?		
136	.040	5.452	6a+5x1 8a+2x5+2x1	a_g a_g	e_{2g} e_{2g}
137	.006	5.486	8a+4x1	a_g	e_{2g}
138	23.971	5.521	(D ₁)		
139	.910	5.582	8a+7a+1	a_g	e_{2g}
140	.852	5.640	9a+8a+2x5+1	a_g	e_{2g}
141	.818	5.674	8a+2x8b+1 8a+2x6a+5+2x1	a_g b_{3g}	e_{2g} b_{2g}
141 ⁽²⁾	.808	5.684	?		
142	.790	5.702	6a+2x8a+5+1	b_{3g}	b_{2g}
143	.737	5.755	(D ₁)?		

Notes sur l'analyse de la phosphorescence du 1,4-C₆H₄D₂

- (1) Dans le spectre de la phosphorescence des composés D₂h (p-D₂ et p-D₄, qui sera étudié plus loin) toutes les bandes semblent être dédoublées ; l'écartement entre les deux composantes est d'environ 12 cm⁻¹ ; la faible résolution de notre spectrographe ne nous permet pas de préciser quel est le rapport d'intensité entre elles. Ce phénomène n'est pas observé dans la fluorescence.
- (2) Bande très faible au seuil de la détection.
- (3) Dans les dérivés où 6a et 6b ne sont pas dégénérés en énergie on vérifie que c'est bien 6b qui est actif en P.
- (4) Les fréquences que nous donnons ici sont environ 8 cm⁻¹ plus faibles que celles données en F. La raison en est peut être la suivante : ces fréquences sont établies par rapport à une des composantes de l'éclatement de la bande [0,0]. Dans cette bande les deux composantes sont bien distinctes, mais dans les autres, plus intenses. La différenciation est moins nette et nous avons mesuré le milieu de la bande.
- (5) En résonance de Fermi.
- (6) Voir note 5 en fluorescence.
- (7) L'activité du mode 5 pourrait expliquer la différente distribution d'intensité parmi les membres de l'éclatement de Fermi, par rapport à la distribution trouvée en fluorescence.
- (8) Nous retrouvons dans ce spectre encore une fois la grande activité de 5 en combinaison avec les modes corrélant avec e_{2g} en D_{6h}.
- (9) On remarque que les composantes b sont généralement les plus actives dans ce genre de combinaisons.
- (10) De même que dans les autres dérivés déjà étudiés, on constate ici l'absence du soi-disant harmonique 3x8a (à la fréquence de 4765 cm⁻¹ environ).
- (11) Dans cette région les bandes deviennent déjà diffuses, à cause de multiples transitions superposées et que le spectrographe n'arrive pas à résoudre. Ces mesures sont très imprécises.

5.- COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES IX et X

5.1.- LES REGLES DE SELECTION

5.1.1.- En fluorescence, dans le groupe D_{2h} nous avons le schéma :

Trans.	$\Gamma_{\text{vibr.}}$	$\Gamma_{\text{Tot.}}$	Pol.
${}^1B_{3u} - {}^1A_g$	$a_g \rightarrow$	B_{3u}	x
	$b_{1g} \rightarrow$	B_{2u}	y
	$b_{2g} \rightarrow$	B_{1u}	z

Nous trouvons dans le spectre effectivement des modes et combinaisons de symétrie a_g , b_{1g} et b_{2g} qui corréleront avec a_{1g} , e_{2g} , e_{1g} et a_{2g} en D_{6h} .

5.1.2.- En phosphorescence nous avons, en faisant toujours abstraction du couplage S-O :

Trans.	$\Gamma_{\text{vibr.}}$	$\Gamma_{\text{Tot.}}$
${}^3B_{2u} - {}^1A_g$	$a_{1g} \rightarrow$	B_{2u}
	$b_{1g} \rightarrow$	B_{3u}
	$b_{3g} \rightarrow$	B_{1u}

Les symétries prévues par la théorie sont retrouvées dans le spectre.

Après ces résultats on pourrait penser que l'effet isotopique différentiel n'est plus retrouvé dans ce composé. Il ne faut surtout pas penser cela, car si les symétries prévues (en D_{2h}) par la théorie en fluorescence corréleront exclusivement avec les symétries effectivement observées dans les spectres des composés D_{6h} , c'est parce que nous avons établi que dans nos conditions expérimentales ces composés présentaient une symétrie effective D_{2h} . Il y a donc cet effet de matrice qui se superpose.

5.2.- LA STRUCTURE DES SPECTRES ET LES FREQUENCES DE VIBRATION

Fondamentalement nous retrouvons la même structure que l'on a déjà

observée chez les autres dérivés en insistant sur la grande activité du mode 5 en phosphorescence et sur l'absence d'activité des harmoniques des modes e_{2g} (en D_{6h}).

Il y a cependant le problème du dédoublement du spectre en phosphorescence qui vient troubler l'homogénéité de l'ensemble de nos analyses. Nous en discuterons plus tard, lors de l'analyse de l' $O-D_4$.

La sévérité des règles de sélection en P ne nous permet pas de mesurer directement les fréquences fondamentales des quelques modes controversés. Néanmoins à partir des combinaisons caractéristiques du type $2.X$, $6a+2.X$ et $8a+2.X$, nous pouvons établir les fréquences, par exemple de 19b (bande 75 en analyse IX, inexplicable autrement) et 14 (bande 88 en analyse IX), mais ces critères ne sont pas assez rigoureux.

Pour le cas des vibrations de valence C-H(D) nous avons de bons critères en ce qui concerne notamment 7a, 7b et 2 : l'absorption (voir planche XIII) montre sans aucun doute que 7a est une vibration C-H, automatiquement par l'application de la règle de R-T, 2 est C-D ; la même règle veut que 7b soit C-H. Alors les deux bandes 81 et 82 observées en IX doivent être analysées nécessairement comme 7a et 7b respectivement. Ces transitions forment une seule (ou apparemment seule) progression avec un caractère très particulier qui se retrouve chez D_1 , $O-D_2$ et, comme nous le verrons plus tard, $O-D_3$. Nos attributions chez les deux premiers nous semblent donc justifiées.

L'attribution du mode 13 à partir de l'analyse de la bande 15 en analyse IX suit nos critères ; cependant nous n'en sommes pas très certains car la bande 92 en analyse IX pourrait être aussi analysée comme 13+18a (13 étant maintenant une vibration C-D).

Nonobstant nos attributions satisfont convenablement la règle de R-T (rapports $D_0/p-D_2$) :

$$\begin{aligned} \text{Classe } A_g &: \frac{A_{1g} \cdot E_{2g}}{A_g} \quad (1.414) \\ \frac{991 \times 3055 \times 608 \times 3055 \times 1595 \times 1173}{977 \times 2281 \times 599 \times 3039 \times 1586 \times 1170} &= 1.398 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Classe } B_{1g} &: \frac{A_{2g} \cdot E_{2g}}{B_{1g}} \quad (1.367) \\ \frac{1326 \times 608 \times 3055 \times 1595 \times 1173}{1310 \times 596 \times 3053 \times 1565 \times 905} &= 1.365 \end{aligned}$$

$$\text{Classe } A_u : \frac{E_{2u}}{A_u} (1.000)$$

$$\frac{402 \times 965}{402 \times 968} = 0.997$$

$$\text{Classe } B_{2g} : \frac{E_{1g}}{B_{2g}} (1.000)$$

$$\frac{847}{848} = 0.999$$

$$\text{Classe } B_{3g} : \frac{B_{2g} \cdot E_{1g}}{B_{3g}} (1.324)$$

$$\frac{702 \times 990 \times 847}{635 \times 956 \times 736} = 1.318$$

$$\text{Classe } B_{1u} : \frac{A_{2u} \cdot E_{2u}}{B_{1u}} (1.396)$$

$$\frac{675 \times 402 \times 965}{600 \times 364 \times 870} = 1.380$$

$$\text{Classe } B_{2u} : \frac{B_{1u} \cdot E_{1u}}{B_{2u}} (1.396)$$

$$\frac{1010 \times 3049 \times 1035 \times 1483 \times 3080}{992 \times 3035 \times 1030 \times 1469 \times 2295} = 1.392$$

$$\text{Classe } B_{3u} : \frac{B_{2u} \cdot E_{1u}}{B_{3u}} (1.396)$$

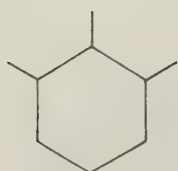
$$\frac{1648 \times 1108 \times 1035 \times 1483 \times 3080}{1607 \times 814 \times 1100 \times 1420 \times 3050} = 1.387$$

Tableau VI - Les fréquences fondamentales de 1,4-C₆H₄D₂

Classe	N°	ν_I	ν_{II}
a _g	1	977	977
a _g	2	2.281	3.062
b _{1g}	3	1.310	1.304
b _{3g}	4	635	635
b _{3g}	5	956	958
a _g	6a	599	607
b _{1g}	6b	596	591
a _g	7a	3.039	2.276
b _{1g}	7b	3.053	3.055
a _g	8a	1.587	1.595
b _{1g}	8b	1.565	1.570
a _g	9a	1.170	1.177
b _{1g}	9b	905	913
b _{2g}	10a	848	849
b _{3g}	10b	736	741
b _{1u}	11	600	597
b _{2u}	12	992	997
b _{2u}	13	3.035	2.276
b _{3u}	14	1.607	1.287
b _{3u}	15	814	1.101
a _u	16a	402	404
b _{1u}	16b	364	364
a _u	17a	968	969
b _{1u}	17b	870	873
b _{2u}	18a	1.030	1.035
b _{3u}	18b	1.100	815
b _{2u}	19a	1.469	1.479
b _{3u}	19b	1.420	1.401
b _{2u}	20a	3.050	3.047
b _{3u}	20b	2.295	3.050

ν_I : ce travail

ν_{II} : Brodersen et Langseth



- 154 -

XI. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU 1,2,3- $C_6H_3D_3$
(PLANCHE VIII)

o- D_3 (C_{2v})

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	37.842	- 29	(D_4)		
2	.813	(0)	[0,0]	a_1	a_{1g}
3	.773	40	(D_2)		
4(1)	.761	52	?		
5(2)	.327	486	6a(HTT)?		
6(2)	.281	531			
7(1)	.257	556	(D_4)		
8	.218	595	6a	a_1	a_{1g}
9	.180	633	(D_2)		
10	.165	648	?		
11	.144	669	2x16b	a_1	e_{2g}
12(1)	.128	685	?		
13	.083	729	Bande chaude		
14	.067	746	2x16a	a_1	e_{2g}
15	.034	779	(D_2) 10b	b_2	e_{1g}
16	36.974	839	9b	b_1	e_{2g}
17	.892	921	11+16a	b_1	e_{2g}
18	.848	965	1	a_1	a_{1g}
19	.814	999	(O- D_2)		
20	.795	1.018	(p- D_2)		
21	.778	1.035	(p- D_2)		
22	.717	1.096	2x11	a_1	a_{1g}
23(1)	.684	1.129	(O- D_4)		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
24	36.664	1.149	9a	a_1	e_{2g}
25	.609	1.204	2x6a 16b+17b	a_1 a_1	a_{1g} e_{2g}
26 ⁽¹⁾	.592	1.221	(D ₂)?		
27	.559	1.254	6a+2x16b 17a+16b	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
28	.524	1.289	17a+16b	b_1	e_{2g}
29	.487	1.324	2x4	a_1	a_{1g}
30	.478	1.335	6a+2x16a	a_1	e_{2g}
31	.447	1.366	4+10a	b_1	e_{2g}
32	.395	1.418	2x10a	a_1	e_{2g}
33	.378	1.435	6a+9b	b_1	e_{2g}
34	.366	1.447	4+10b	a_1	e_{2g}
35	.331	1.482	10a+10b ⁽³⁾	b_1	e_{2g}
36 ⁽¹⁾	.294	1.519	(D ₄)		
37 ⁽¹⁾	.274	1.539	2x10b? (D ₄)	a_1	e_{2g}
38	.256	1.557	6a+1 ⁽⁴⁾	a_1	e_{2g}
39	.225	1.588	6a+12 ⁽⁵⁾ 8a ⁽⁴⁾	a_1 a_1	e_{1u} e_{2g}
40	.205	1.608	(p-D ₂)		
41 ⁽¹⁾	.184	1.629	(p-D ₂) 4+5	a_1	a_{1g}
42	.173	1.640	2x16b+1 2x18a	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
43	.124	1.689	5+10a	b_1	e_{2g}
44	.116	1.697	6a+2x11	a_1	e_{2g}
45 ⁽¹⁾	.096	1.717	2x16a+1	a_1	e_{2g}
46	.083	1.730	10b+1?	b_2	e_{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
47 ⁽¹⁾	36.062	1.751	5+10b 2x17b	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
48	.032	1.781	6a+2x6a 2x17b	a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g}
49	.007	1.806	17a+17b ⁽⁶⁾ 9b+1	b ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}
50	35.966	1.847	2x17a	a ₁	e _{2g}
51	.925	1.888	11+16a+1	a ₁	e _{2g}
52	.909	1.904	6a+2x4	a ₁	e _{2g}
53	.883	1.930	1+1	a ₁	e _{2g}
54	.857	1.956	2x5	a ₁	e _{2g}
55	.828	1.985	2x12	a ₁	e _{2g}
56	.805	2.008	6a+2x10a	a ₁	e _{2g}
57 ⁽¹⁾	.796	2.017	(D ₂)		
58	.757	2.056	2x11+1	a ₁	a _{1g}
59	.696	2.117	9a+1	a ₁	e _{2g}
60	.675	2.138	6a+2x10b ⁽⁷⁾	a ₁	e _{2g}
61	.649	2.164	6a+8a ⁽⁷⁾ 16b+17b+1	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
62	.593	2.220	6a+2x16b+1	a ₁	e _{2g}
63	.558	2.255	6a+2x18a	a ₁	e _{2g}
64	.527	2.286	2 6a+2x9b	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
65	.510	2.303	6a+2x16a+1	a ₁	e _{2g}
66	.481	2.332	4+10a+1	b ₁	e _{2g}
67	.425	2.388	2x10a+1	a ₁	e _{2g}
68	.403	2.410	4+10b+1	a ₁	e _{2g}
69	.368	2.445	6a+2x17a 10a+10b+1	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
70 ⁽¹⁾	35.319	2.494	(D ₄)?		
71	.296	2.517	6a+2x1	a ₁	e _{2g}
72	.265	2.548	8a+1 6a+12+1 6a+2x5 ⁽⁸⁾	a ₁ a ₁ a ₁	e _{2g} e _{1u} e _{2g}
73	.235	2.577	6a+2x12	a ₁	e _{2g}
74	.213	2.600	2x16b+2x1 2x3	a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g}
75	.167	2.646	5+10a+1	b ₁	e _{2g}
76	.152	2.661	6a+2x11+1	a ₁	e _{2g}
77	.138	2.675	2x16a+2x1	a ₁	e _{2g}
78	.100	2.713	5+10b+1	a ₁	e _{2g}
79	.080	2.733	(O-D ₄)		
80	.045	2.768	17a+17b+1	b ₁	e _{2g}
81	.024	2.789	6a+2x15(2x18b) ⁽⁹⁾	a ₁	e _{2g}
82	34.990	2.823	2x17a+1	a ₁	e _{2g}
83	.965	2.848	11+16a+2x1	a ₁	e _{2g}
84	.951	2.862	6a+2x4+1	a ₁	e _{2g}
85	.920	2.893	6a+2x9a	a ₁	e _{2g}
86	.886	2.927	2x5+1	a ₁	a _{1g}
87	.844	2.969	6a+2x10a+1	a ₁	e _{2g}
88	.816	2.997	2x11+2x1 9a+2x17a?	a ₁ a ₁	a _{1g} e _{2g}
89	.791	3.022	2x11+2x1	a ₁	a _{1g}
90	.757	3.056	7a	a ₁	e _{2g}
91	.734	3.079	7b 9a+2x1 ⁽¹⁰⁾	b ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
92	.710	3.103	6a+2x10b+1	a ₁	e _{2g}

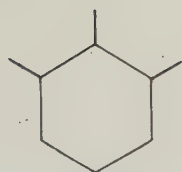
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
93	34.678	3.135	2x8b	a_1	a_{1g}
94	.634	3.179	6a+2x16b+2x1 2x8a	a_1 a_1	e_{2g} a_{1g}
95	.607	3.206	6a+2x18a+1 6a+2x3	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
96	.582	3.231	2x14	a_1	a_{1g}
97	.566	3.247	2+1	a_1	a_{1g}
98	.520	3.293	4+10a+2x1	b_1	e_{2g}
99	.470	3.343	2x10a+2x1	a_1	e_{2g}
100	.438	3.375	4+10b+2x1	a_1	e_{2g}
101	.414	3.399	6a+2x17a+1	a_1	e_{2g}
102	.404	3.409	10a+10b+2x1	b_1	e_{2g}
103	.337	3.476	6a+3x1	a_1	e_{2g}
104	.307	3.506	8a+2x1 6a+2x5+1 6a+12+2x1	a_1 a_1 a_1	e_{2g} e_{2g} e_{1u}
105	.277	3.535	6a+2x12+1	a_1	e_{2g}
106	.210	3.603	5+10a+2x1	b_1	e_{2g}
107	.183	3.630	6a+7a	a_1	e_{2g}
108	.171	3.642	2x16a+3x1	a_1	e_{2g}
109 ⁽¹⁾	.137	3.676	5+10b+2x1	a_1	e_{2g}
110 ⁽¹⁾	.123	3.690	(O-D ₄)?		
111	.086	3.726	17a+17b+2x1	b_1	e_{2g}
112	.057	3.756	6a+2x8a	a_1	e_{2g}
113	.038	3.775	2x17a+2x1	a_1	e_{2g}
114'	.016	3.797	6a+2x14	a_1	e_{2g}
114	.001	3.812	11+16a+3x1	a_1	e_{2g}
115	33.992	3.821	6a+2x4+2x1	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{C}_{2v}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
116	33.963	3.850	6a+2x9a+1	a_1	e_{2g}
117	.932	3.881	13+18a	a_1	e_{2g}
118	.887	3.926	6a+2x10a+2x1	a_1	e_{2g}
119	.856	3.957	6a+2x3+1	a_1	e_{2g}
120	.796	4.017	7a+1	a_1	e_{2g}
121	.786	4.027	7b+1 ⁽¹¹⁾	b_1	e_{2g}
122	.751	4.062	6a+2x10b+2x1	a_1	e_{2g}
123'	.718	4.095	2x8b+1	a_1	e_{2g}
123	.689	4.124	2x8a+1	a_1	e_{2g}
124	.674	4.139	6a+2x16b+3x1	a_1	e_{2g}
125	.650	4.163	6a+2x3+1	a_1	e_{2g}
126	.619	4.194	2x14+1	a_1	a_{1g}
127	.561	4.252	4+10a+3x1	b_1	e_{2g}
128	.453	4.360	6a+2x17a+2x1	a_1	e_{2g}
129	.379	4.434	6a+4x1	a_1	e_{2g}
130	.345	4.468	6a+2x5+2x2 8a+3x1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
131	.317	4.496	6a+2x12+2x1	a_1	e_{2g}
132	.253	4.560	5+10a+3x1	b_1	e_{2g}
133	.223	4.590	6a+7a+1	a_1	e_{2g}
134	.030	4.783	6a+2x4+3x1	a_1	e_{2g}
135	.005	4.808	6a+2x9a+2x1	a_1	e_{2g}
136	32.832	4.981	7a+2x1 7b+2x1	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
137	.803	5.010	6a+2x10b+3x1	a_1	e_{2g}
138	.691	5.122	6a+2x3+2x1	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
139	32.658	5.155	2x14+2x1	a_1	a_{1g}
140	.421	5.392	6a+5x1	a_1	e_{2g}
141	.386	5.427	6a+2x5+3x1 8a+4x1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}

Notes sur la fluorescence du 1,2,3- $C_6H_3D_3$

- (1) Bande très faible, au seuil de détection.
- (2) Bandes submergées dans le fond continu qui accompagne la "raie sans phonons" (bande 8 ; voir Chap.II, première partie, la discussion sur l'effet Mössbauer électronique).
- (3) On remarquera l'intensité considérable des combinaisons des deux composantes d'une vibration dégénérée en D_{6h} .
- (4) L'interaction de Fermi doit être plus faible ici que chez les autres dérivés déjà étudiés, car l'espacement entre les deux membres de l'éclatement reste à peu près constant (dans la marge des erreurs de pointage) en allant vers les termes supérieurs de la progression. Quand l'interaction est forte, comme c'est le cas dans le D_0 et D_1 (voir analyses I et V) l'espacement entre les deux bandes augmente sensiblement et de façon constante en ajoutant des quanta du mode 1.
- (5) La bande 39 est trop intense pour qu'elle soit due exclusivement à l'excitation du mode 8a par résonance de Fermi, d'autant plus qu'il y a les raisons données en note précédente. Il faut donc admettre l'existence de la combinaison où le mode 12 est excité. Ces combinaisons sont aussi actives chez tous les dérivés à symétrie C_{2v} .
- (6) Il faut admettre le démarrage de cette nouvelle transition par le critère d'augmentation d'intensité (voir aussi note 3).
- (7) La mesure est imprécise à cause de la présence dans le voisinage d'une raie de la lampe d'excitation.
- (8) Le rapport d'intensité entre les bandes 72/71 est plus grand qu'entre 39/38 ; il y a donc démarrage d'une nouvelle progression, 6a+2x5+nx1.
- (9) Une ambiguïté existe quant à l'attribution en fréquence de ces deux modes (voir commentaires, plus loin, section 6.2).
- (10) A cause de la superposition de la transition 9a+2x1 la mesure de la fréquence de 7b est incertaine.
- (11) Cependant la fréquence du mode 7b peut être calculée à partir de cette bande (121) car l'intensité de la progression 9a+nx1 est déjà très faible à ce niveau tandis que celle de la progression 7b+nx1 est encore appréciable.



- 161 -

XII. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU 1,2,3- $C_6H_3D_3$

$o-D_3 (C_{2v})$					
N	$\nu (cm^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	29.778	- 240	- $4'(1')$	b_2	b_{2g}
2	.539	(0)	[0,0]	a_1	a_{1g}
3	.494	45	(D_2)		
4(1)	.346	192	??		
5	28.989	549	11	b_2	a_{2u}
6	.946	593	6b	b_1	e_{2g}
7(1)	.924	615	?		
8	.883	656	4(2)	b_2	b_{2g}
9(1)	.830	708	16a+16b	b_1	e_{2g}
10(1)	.809	729	?		
11	.790	749	2x16a(3)	a_1	e_{2g}
12	.737	801	(O- D_4)		
13	.699	840	9b 18b(15)(4)	b_1 b_1	e_{2g} e_{1u}
14	.572	967	1	a_1	a_{1g}
15	.561	978	5	b_2	e_{2g}
16	.520	1.019	(O- D_2)		
17	.439	1.100	15(4) 18b	b_1 b_1	b_{2u} e_{1u}
18	.419	1.119	(O- D_4)		
19	.389	1.150	9a	a_1	e_{2g}
20	.338	1.201	2x6a (O- D_4) 16b+17b	a_1 a_1	a_{1g} e_{2g}
21	.288	1.251	4+6a(3)	b_2	e_{1g}
22	.235	1.304	3	b_1	a_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
23	28.191	1.347	(O-D ₄) 19a?		
24	.170	1.369	4+10a	b ₁	e _{2g}
25	.124	1.415	19b	b ₁	e _{1u}
26	.104	1.435	11+17b 9b+6a	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}
27	.048	1.491	10a+10b	b ₁	e _{2g}
28	27.983	1.555	6a+1 ⁽⁵⁾	a ₁	e _{2g}
29	.958	1.581	8a	a ₁	e _{2g}
30	.920	1.618	14 ⁽⁶⁾ (O-D ₂)	b ₁	b _{2u}
31 ⁽¹⁾	.886	1.653	10b+17b?	b ₁	b _{2u}
32	.858	1.680	2x9b	a ₁	e _{2g}
33	.823	1.715	2x16a+1	a ₁	e _{2g}
34	.794	1.745	6a+9a	a ₁	e _{2g}
35	.786	1.753	5+10b	a ₁	e _{2g}
36	.735	1.804	9b+1	b ₁	e _{2g}
37 ⁽¹⁾	.710	1.829	9b+12	b ₁	e _{1u}
38	.647	1.892	9a+2x16a	a ₁	e _{2g}
39	.607	1.932	1+1	a ₁	a _{1g}
40	.600	1.939	5+1	b ₂	b _{2g}
41	.574	1.964	5+12	b ₂	a _{2u}
41'	.550	1.988	2x12 9a+9b	a ₁ b ₁	a _{1g} e _{2g}
42	.474	2.065	15+1 ⁽⁴⁾ 18b+1	b ₁ b ₁	b _{2u} e _{1u}
43	.453	2.086	15+12 ⁽⁴⁾ 18b+12	b ₁ b ₁	a _{2g} e _{2g}
44	.425	2.114	9a+1	a ₁	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
45	27.373	2.166	5+2x6a	b_2	b_{2g}
46	.354	2.185	6a+8a	a_1	e_{2g}
47	.290	2.249	8a+2x16b	a_1	e_{2g}
48	.274	2.265	3+1	b_1	a_{2g}
49	.249	2.290	20b	b_1	e_{1u}
50	.211	2.327	8a+2x16a	a_1	e_{2g}
51	.185	2.353	8a+10b	b_2	b_{2g}
52	.162	2.376	19b+1	b_1	e_{1u}
53	.144	2.395	11+17b+1	a_1	e_{2g}
54	.136	2.403	6a+9a+4	a_1	b_{2g}
55	.084	2.455	10a+10b+1	b_1	e_{2g}
56	.019	2.519	6a+2x1 6a+9a+10b	a_1 b_2	e_{2g} b_{2g}
57	26.993	2.546	8a+1 6a+5+1	a_1 b_2	e_{2g} e_{1g}
58	.973	2.566	{ 8a+5 ⁽⁷⁾ 14+1 8a+12 ⁽⁷⁾	b_2	e_{1g}
59	.953	2.586		b_1	b_{2u}
60	.872	2.667		a_1	e_{1u}
61	.856	2.682	8a+2x11	a_1	e_{2g}
62	.831	2.707	2x16a+2x1	a_1	e_{2g}
63	.820	2.718	6a+9a+1	a_1	e_{2g}
64	.820	2.718	6a+9a+5	a_1	b_{2g}
65	.769	2.769	9b+2x1	b_1	e_{2g}
66	.714	2.824	6a+8a+4 9a+2x9b?	b_2 a_1	b_{2g} e_{2g}
67	.675	2.864	6a+8b+10a 8b+3	b_2 a_1	b_{2g} e_{2g}
68	.651	2.888	8a+2x4 8a+3	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{C}_{2v}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
68	26.641	2.897	5+2x1	b_2	b_{2g}
69	.614	2.924	6a+2x9b+4?	b_2	b_{2g}
70	.570	2.969	5+2x12	b_2	b_{2g}
71	.546	2.992	8a+2x10a	a_1	e_{2g}
72	.512	3.027	15+2x1 18b+2x1	b_1 b_1	b_{2u} e_{1u}
73	.488	3.051	7a	a_1	e_{2g}
74	.461	3.078	9a+2x1	a_1	e_{2g}
75	.437	3.102	9a+2x5	a_1	e_{2g}
76	.410	3.129	8a+2x10b 2x8b?	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
77	.389	3.150	6a+8a+1 8a+8b?	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
78	.334	3.205	8a+2x16b+1	a_1	e_{2g}
79	.309	3.230	3+2x1	b_1	a_{2g}
80	.283	3.256	20b+1 8a+2x9b	b_1 a_1	e_{1u} e_{2g}
81	.248	3.291	8a+2x16a+1	a_1	e_{2g}
82	.199	3.340	19b+2x1	b_1	e_{1u}
83	.165	3.374	6a+9a+4+5	a_1	e_{2g}
84	.110	3.428	8a+2x17a	a_1	e_{2g}
85	.088	3.450	9a+8a+10b 9a+2x9a?	b_2 a_1	b_{2g} e_{2g}
86	.061	3.478	6a+3x1	a_1	e_{2g}
87	.033	3.506	8a+2x1	a_1	e_{2g}
88	.008	3.531	8a+2x5	a_1	e_{2g}
89	25.978	3.561	8a+2x12	a_1	e_{2g}
90	.934	3.605	6a+8a+4+10b	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
91	25.904	3.635	8a+2x11+1	a_1	e_{2g}
92	.849	3.691	6a+9a+2x5	a_1	e_{2g}
93	.816	3.723	9a+8a+5	b_2	e_{2g}
93'	.806	3.733	9b+3x1	b_1	e_{2g}
94	.786	3.752	6a+2x8a	a_1	e_{2g}
95	.719	3.820	6a+8b+10a+1 4+2x8a	b_2 b_2	b_{2g} b_{2g}
96	.687	3.851	8a+2x4+1	a_1	e_{2g}
97	.664	3.874	6a+2x9b+4+1?	b_2	b_{2g}
98	.644	3.895	9b+7a	b_1	e_{2g}
99	.616	3.923	5+2x12+1	b_2	b_{2g}
100	.593	3.946	8a+2x10a+1 (Hg)?	a_1	e_{2g}
101	.568	3.970	9b+2x8b	b_1	e_{2g}
102	.549	3.990	9b+8a+8b ⁽⁸⁾	a_1	e_{2g}
103	.521	4.018	5+7a	b_2	e_{1g}
104	.501	4.037	9a+3x1	a_1	e_{2g}
105	.472	4.067	9a+2x5+1	a_1	e_{2g}
106	.445	4.094	8a+2x10b+1	a_1	e_{2g}
107	.421	4.117	6a+8a+2x1	a_1	e_{2g}
108	.395	4.143	6a+8a+2x5	a_1	e_{2g}
109	.369	4.170	8a+2x16b+2x1	a_1	e_{2g}
110	.342	4.197	9a+7a	a_1	e_{2g}
111	.316	4.223	15+2x8b ⁽⁹⁾	b_1	b_{2u}
112	.290	4.249	15+8a+8b ⁽⁹⁾	a_1	e_{1u}
113	.264	4.275	15+2x8a 9a+2x8b	b_1 a_1	b_{2u} e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
114	25.243	4.296	$9a+8a+8b^{(8)}$ $5a+9a+8a+5$	b_1 b_2	e_{2g} b_{2g}
115	.150	4.389	$8a+2x17a+1$	a_1	e_{2g}
116	.103	4.436	$6a+4x1$	a_1	e_{2g}
117	.071	4.468	$8a+3x1$	a_1	e_{2g}
118	.044	4.495	$8a+2x5+1$	a_1	e_{2g}
119	.009	4.530	$8a+2x12+1$	a_1	e_{2g}
120	24.980	4.558	$6a+8a+4+10b+1$	a_1	e_{2g}
120'	.945	4.594	$8a+2x11+2x1$	a_1	e_{2g}
121	.929	4.610	$6a+7a+1^{(10)}$	a_1	e_{2g}
122	.904	4.635	$8a+7a^{(10)}$	a_1	e_{2g}
123	.862	4.677	$6a+9a+3x5$	b_2	b_{2g}
124	.834	4.705	$\left\{ \begin{array}{l} 9a+8a+2x5^{(11)} \\ 3x6a+3x5 \\ 8a+2x6a+2x5 \\ 6a+2x8+5 \end{array} \right\}$	a_1 b_2 a_1 b_2	e_{2g} e_{1g} e_{2g} b_{2g}
125	.815	4.724			
125'	.761	4.778	$6a+8b+10a+2x1$	b_2	b_{2g}
126	.661	4.878	$5+2x12+2x1$	b_2	b_{2g}
127	.608	4.931	$9b+2x8b+1$	b_1	e_{2g}
128	.586	4.953	$9b+8a+8b+1$	b_1	e_{2g}
129	.485	5.054	$8a+2x10b+2x1$	a_1	e_{2g}
130	.418	5.121	$8a+2x16b+3x1$	a_1	e_{2g}
131	.385	5.154	$9a+7a+1$	a_1	e_{2g}
132	.358	5.181	$15+2x8b+1$	b_1	b_{2u}
133'	.329	5.210	$15+8a+8b+1$	a_1	e_{1u}
133	.306	5.233	$9a+2x8b+1$	a_1	e_{2g}
134	.280	5.259	$9a+8a+8b+1$	b_1	e_{2g}
135	.146	5.393	$6a+5x1$	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
136	24.112	5.426	8a+4x1	a_1	e_{2g}
136'	.082	5.456	8a+2x5+1	a_1	e_{2g}
137	23.969	5.570	6a+7a+5+1	b_2	b_{2g}
138	.938	5.600	8a+7a+5	b_2	b_{2g}
138'	.906	5.633	6a+9a+3x5+1	b_2	b_{2g}
139	.875	5.664	9a+8a+3x5	a_1	e_{2g}
140	.840	5.698	6a+2x8a+2x5 ⁽¹²⁾	a_1	e_{2g}

Notes sur la phosphorescence du 1,2,3- $C_6H_3D_3$

- (1') Bande chaude (voir Chap.VI, première partie).
- (1) Bande très faible, au seuil de détection.
- (2) Il faut remarquer comment l'intensité du mode 4 devient comparable à celle du 5 (c.f. bandes 8 et 15). On observe d'ailleurs une variation monotone du rapport d'intensité entre ces deux modes en phosphorescence d'un bout à l'autre de la série, en fonction du degré de deutération : $C_6H_6 I_5 \gg I_4, \dots, C_6D_6 I_4 \gg I_5$.
- (3) On constate, encore une fois, la faible intensité des modes et combinaisons à symétrie e_{1g} en D_{6h} .
- (4) Nos analyses montrent et les rapports R-T (voir plus loin) prouvent que 840 et 1100 cm^{-1} sont les fréquences des modes 15 et 18b, mais nous ne pouvons pas établir qui est qui. Cette ambiguïté persistera le long de ce travail car dans les dérivés à faible symétrie, où les deux modes sont actifs, ils vont toujours à la même classe et le rapport R-T ne peut pas les différencier.
- (5) La bande 28 de fréquence 1555 n'appartient pas à l'excitation du mode 8b, qui a une fréquence de 1567 cm^{-1} (voir commentaires et rapports R-T). Nous avons ici une preuve de notre hypothèse de la faible ou nulle activité de ce mode dans le spectre de phosphorescence (voir en sect.2 la critique de Nieman).
- (6) L'impureté isotopique contribue certainement à l'intensité totale de cette bande ; à ce niveau se trouve aussi le second membre de la progression $(4+nx1)$ qui démarre en bande 8 ; cependant ces deux contributions ne peuvent expliquer à elles seules la grande intensité de la bande 30. On a ici un indice en faveur de notre hypothèse (celle d'Ingold) concernant la valeur en fréquence du mode 14.

- (7) Les trois transitions sont présentes et le résultat est une bande large qui s'étale de 58 à 59.
- (8) Il faut noter que les combinaisons avec les deux composantes du mode 8 sont plus actives que celles où l'on trouve 2x8a ou 2x8b ; en plus on notera aussi que les combinaisons 9a+2x8a et 9a+2x8b sont absentes.
- (9) Les modes 15 et 18b sont très actifs (voir bande 17) ; on trouve en bandes 111 et 112 des combinaisons analogues à celles où interviennent les modes 9a et 9b.
- (10) En interaction de Fermi..
- (11) On remarquera la grande activité du mode 5 ; toutes les transitions indiquées sur l'analyse plus celles où l'on remplacerait 5 par 1 doivent se trouver superposées dans cette région, ce qui expliquerait la largeur de la bande. La fréquence 4724 cm^{-1} pourrait être aussi attribuée à la combinaison 8b+2x8a ($v_{\text{calc.}} \sim 4725 \text{ cm}^{-1}$) ; celle de 4705, à la combinaison 8b+2x8b ($v_{\text{calc.}} \sim 4710 \text{ cm}^{-1}$). On remarquera, ce qui est très important pour notre discussion, que la bande qui correspondrait à la combinaison 8a+2x8a (3x8a : $v_{\text{calc.}} \sim 4746 \text{ cm}^{-1}$) n'est pas observée.

6.- COMMENTAIRES SUR LES ANALYSES XI ET XII

6.1.- LA STRUCTURE

Les règles de sélection pour les deux transitions (F et P) sont les mêmes que pour le composé D_1 (ce sont les composés à symétrie C_{2v} où l'axe passe par un atome de carbone). La structure des spectres du O- D_3 est très similaire à celle que l'on a déjà observée chez les autres dérivés ; nous voudrions souligner quelques résultats qui sont importants pour les discussions des chapitres IV, V et VI de cette seconde partie :

a) L'effet isotopique différentiel sur la distribution des charges électroniques des états fluorescent et phosphorescent est retrouvé : l'analyse de la fluorescence est consistante avec celle d'une espèce à symétrie hexagonale (symétrie de la distribution des charges, abstraction faite de l'effet de matrice) ; par contre l'analyse de la phosphorescence est consistante avec une distribution des charges à symétrie C_{2v} .

b) On observe aussi, comme dans les autres espèces la grande activité du mode 5 associé aux modes qui corrélaient avec la classe E_{2g} en D_{6h} .

c) La faible activité des modes et combinaisons corrélaient avec la classe E_{1g} (D_{6h}) est confirmée,

d) ainsi que l'absence, ou la faible activité des soi-disants harmoniques des modes 9a et 8a ($3x9a$, $3x8a$).

e) On observe en outre la grande activité des modes 15 et 18b (voir note 4 en P). A ce propos on pourrait faire une remarque, en anticipant un peu sur les résultats des analyses des autres composés qui n'ont pas encore été présentées ; nous voulons parler d'une de nos hypothèses qu'on va appeler "glissement de caractère" ; voyons en quoi cela consiste. Le mode 9 est très actif dans le spectre de phosphorescence des deux espèces hexagonales D_0 et D_6 , où les autres modes de déformation C-H(D) sont interdits par symétrie. Dans les dérivés à symétrie inférieure, certains de ces modes sont permis par les règles de sélection et on observe le phénomène suivant : l'activité de ces modes (notamment 3, 15 et 18b, en tenant compte évidemment des interdictions par symétrie dans chaque cas concret) augmente en fonction du degré de deutération en même temps que celles des modes 9a et 9b diminue ; il nous semble cependant que la somme des intensités relatives de tous ces modes reste cons-

tante d'après nos estimations des résultats expérimentaux. Le même phénomène est observé entre les modes de vibration hors le plan 4 et 5. Cela voudrait dire que notre hypothèse de "conservation des caractères" (sect.4.1.2) devrait être nuancer en disant que certains modes de vibration présentent entre eux des caractères communs qui sont accentués par la deutération.

6.2.- LES FREQUENCES DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

Le désaccord entre nos attributions et celles de Brodersen et Langseth est dramatique pour l'O-D₃, car pour la première fois il s'étend à des modes de vibration hors le plan.

a) *Le cas des vibrations de déformation C-H(D).* Les fréquences des modes 3, 9a, 9b et 15 sont controversées (voir tableau VI). Chez nous tous les modes de ce type appartenant à la classe B₁ sont actifs (ceci est vérifié pour tous les spectres de phosphorescence des dérivés C_{2v}) ; en appliquant les règles de sélection le choix est immédiat pour 9a et 9b. Comme bandes pouvant convenir aux trois autres modes b₁, toujours actifs dans nos spectres (3, 15 et 18b) nous en avons seulement deux (bandes 17 et 22). La bande 17 de par son intensité convient seulement au mode 15 (ou 18b, nous ne pouvons pas les distinguer !) ; si on donne au mode 3 la fréquence de 1305 cm⁻¹ (bande 22) le rapport isotopique fixe la fréquence du mode manquant (18b) à environ 840 cm⁻¹ : la bande qui le correspondrait est cachée par la très intense transition où le mode 9b est actif (bande 13).

b) *Le cas des vibrations de valence et déformation C-C.* Dans ce groupe le désaccord concerne les modes 19a, 19b, 14 et 8b. 19b est actif en P, on le mesure donc directement ; il y a des indices favorables à la classification de 14 dans ce groupe (voir note 6 en analyse XII) ; 8b est défini par les combinaisons caractéristiques avec les deux composantes du mode 9 ; 19a est fixé par le rapport isotopique.

c) *Le cas de vibrations 16b et 17b.* Voici les raisons qui nous obligent à changer les attributions de Brodersen et Langseth pour ces deux fréquences de la classe B₂ : dans le spectre de fluorescence nous avons la progression 9b+n_xl qui démarre en bande 16 de faible intensité ; le second

membre de cette progression se trouve à la fréquence de la bande 49 dont l'intensité est de trois à quatre fois supérieure à celle de la bande 16 ; ensuite le troisième membre, bande 80, montre une intensité encore plus élevée que le second. Cela prouve qu'au niveau de la bande 49 une nouvelle progression démarre qui montre une distribution "anormale" d'intensité, ce qui indique la présence d'un mode hors le plan, certainement une composante de 17. Dans le rapport isotopique de la classe B₂ les modes 4, 5 et 11 sont établis sans ambiguïté car actifs en P, et le mode 10b est bien déterminé par ses combinaisons (surtout 4+10b, bande 30 et 10a+10b, bande 35) ; il ne nous reste que le mode 16b. Si on établit les fréquences des deux modes en question pour satisfaire le rapport et en même temps expliquer la bande 49, en ce moment les bandes 11 et 27 en fluorescence, jusque là sans explication, deviennent parfaitement analysables ; de même pour les bandes 9 et 47 en phosphorescence.

d) *Le cas des vibrations de valence C-H(D)*. Le désaccord pour ce groupe est presque magnifique, car il s'étend à tous les modes (2, 7a, 7b, 13, 20a et 20b ; voir tableau VI). Les critères qui guident notre choix ont été déjà rencontrés dans les analyses précédentes.

e) *Rapports isotopiques*, pour le couple D₀/O-D₃ (valeur harmonique entre parenthèses) :

$$\text{Classe A}_1 : \frac{A_{1g} \cdot B_{1u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}}{A_1} \quad (2.771)$$

$$\frac{991 \times 3055 \times 1010 \times 3049 \times 608 \times 3055 \times 1595 \times 1173 \times 1035 \times 1483 \times 3080}{965 \times 2286 \times 993 \times 3061 \times 595 \times 3056 \times 1581 \times 1150 \times 820 \times 1345 \times 2270} = 2.763$$

$$\text{Classe B}_1 : \frac{A_{2g} \cdot B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}}{B_1} \quad (2.637)$$

$$\frac{1326 \times 1648 \times 1108 \times 608 \times 3055 \times 1595 \times 1173 \times 1035 \times 1483 \times 3080}{1304 \times 1618 \times 1100 \times 593 \times 3066 \times 1567 \times 840 \times 840 \times 1415 \times 2290} = 2.623$$

$$\text{Classe A}_2 : \frac{E_{2u} \cdot E_{1g}}{A_{2u}} \quad (1.345)$$

$$\frac{402 \times 965 \times 847}{373 \times 923 \times 710} = 1.344$$

$$\text{Classe } B_2 : \frac{B_{2g} \cdot E_{2u} \cdot E_{1g} \cdot A_{2u}}{B_2} \quad (1.865)$$

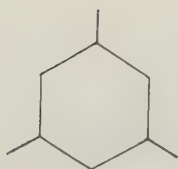
$$\frac{702 \times 990 \times 402 \times 965 \times 847 \times 675}{657 \times 978 \times 337 \times 890 \times 780 \times 549} = 1.864$$

Tableau VII - Les fréquences fondamentales de 1,2,3-C₆H₃D₃

Classe	N°	ν_I	ν_{II}
a ₁	1	965	967
a ₁	2	2.286	3.062
b ₁	3	1.304	1.214
b ₂	4	657	657
b ₂	5	978	977
a ₁	6a	595	592
b ₁	6b	593	592
a ₁	7a	3.056	2.271
b ₁	7b	3.066	2.272
a ₁	8a	1.581	1.581
b ₁	8b	1.567	1.575
a ₁	9a	1.150	1.098
b ₁	9b	840	1.149
a ₂	10a	710	711
b ₂	10b	780	779
b ₂	11	549	545
a ₁	12	993	992
a ₁	13	3.061	2.285
b ₁	14	1.618	1.297
b ₁	15	1.100	890
a ₂	16a	373	376
b ₂	16b	334	373
a ₂	17a	923	926
b ₂	17b	890	831
a ₁	18a	820	837
b ₁	18b	840	844
a ₁	19a	1.345	1.413
b ₁	19b	1.415	1.437
a ₁	20a	2.270	3.047
b ₁	20b	2.290	3.060

ν_I : ce travail

ν_{II} : Brodersen et Langseth.



- 174 -

XIII. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU 1,3,5- $C_6H_3D_3$
(PLANCHE IX)

s- D_3 (D_{3h})

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	37.894	- 84	(HTT) ⁽¹⁾		
2 ⁽²⁾	.871	- 62	?		
3	.809	(0)	[0,0]	a'_1	a_{1g}
4 ⁽³⁾	.765	44	(D_2)		
5 ⁽²⁾	.350	459	?		
6	.302	508	(HTT)		
7	.255	554	(m- D_4)		
8 ⁽²⁾	.224	586	?		
9	.215	594	6	e'	e_{2g}
10	.183	627	(D_2)		
11 ⁽³⁾	.168	641	(D_1)?		
12 ⁽³⁾	.138	672	(D_0)?		
13 ⁽³⁾	.114	695	10?	e''	e_{1g}
14	.078	731	6+16-16', ⁽⁴⁾	e'	e_{2g}
15	.060	750	2x16	a'_1, e'	a_{1g}, e_{2g}
16	.042	767	(Hg)		
17 ⁽²⁾	.016	793	(D_2)?		
18	36.988	822	(HTT)		
19 ⁽²⁾	.973	836	?		
20'	.944	865	(m- D_4)		
20	.937	872	(HTT)		
21	.901	909	11+16	e'	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
22	36.854	956	1	a_1'	a_{1g}
23	.807	1.003	$12^{(5)}$	a_1'	b_{1u}
24 ⁽²⁾	.778	1.031	(HTT)		
25 ⁽²⁾	.761	1.048	(D ₂)		
26	.743	1.066	2x11	a_1'	a_{1g}
27	.707	1.102	9	e'	e_{2g}
28 ⁽²⁾	.652	1.158	?		
29 ⁽²⁾	.620	1.190	2x6	a_1', e'	a_{1g}, e_{2g}
30 ⁽²⁾	.601	1.209	(HTT)		
31 ⁽²⁾	.562	1.248	?		
32 ⁽²⁾	.545	1.264	(HTT)		
33	.518	1.292	16+17	e'	e_{2g}
34	.492	1.318	(HTT)		
35	.467	1.343	6+2x16	e'	e_{2g}
36	.434	1.375	(HTT) ⁽⁶⁾		
37	.403	1.406	4+10	e'	e_{2g}
38	.391	1.418	2x10	e'	e_{2g}
39 ⁽²⁾	.361	1.448	?		
40	.348	1.462	(HTT) 11+17 ⁽⁶⁾	e'	e_{2g}
41	.316	1.493	(Hg)		
42	.300	1.509	(HTT) (m-D ₄)		
43 ⁽³⁾	.271	1.539	(m-D ₄)		
44	.261	1.548	6+1 ⁽¹²⁾	e'	e_{2g}
45	.233	1.576	8 ⁽⁷⁾	e'	e_{2g}
46	.212	1.597	6+12 ⁽⁸⁾⁽¹²⁾	e'	e_{1u}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
47 ⁽³⁾	36.187	1.622	(D ₂)		
48 ⁽³⁾	.170	1.639	(D ₁)		
49	.150	1.659	6+2x11	e'	e _{2g}
50	.124	1.685	6+16-16'+1 ^(3')	e'	e _{2g}
51	.104	1.706	2x16+1	a ₁ ', e'	a _{1g} , e _{2g}
52	.072	1.737	6+12+16-16' ^(3')	e'	e _{1u}
53	.060	1.750	15+18	e'	e _{2g}
54	.049	1.760	(HTT)		
55	.025	1.784	6+2x6	e'	e _{2g}
56 ⁽³⁾	35.987	1.823	(HTT)		
57'	.971	1.839	2x15 2x5	a ₁ ' a ₁ '	a _{1g} a _{1g}
57	.962	1.847	2x17	e'	e _{2g}
58	.941	1.869	11+16+1	e'	e _{2g}
59 ⁽²⁾	.916	1.894	(HTT)		
60	.898	1.912	1+1 11+16+12	a ₁ ' e'	e _{2g} e _{1u}
61	.880	1.929	(HTT)		
62	.852	1.957	12+1	a ₁ '	b _{1u}
63	.821	1.988	6+2x4	e'	e _{2g}
64	.798	2.011	6+2x10	e'	e _{2g}
65 ⁽²⁾	.770	2.040	(D ₁)?		
66	.752	2.058	9+1	e'	e _{2g}
67	.707	2.102	9+12	e'	e _{1u}
68	.659	2.151	(Hg)		
69	.645	2.165	6+8	a ₁ ', e'	a _{1g} , e _{2g}
70	.617	2.192	(HTT)		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
71	35.601	2.209	2x9	a'_1, e'	a_{1g}, e_{2g}
72	.565	2.245	16+17+1	e'	e_{2g}
73 ⁽²⁾	.547	2.262	6+2x18	e'	e_{2g}
74	.536	2.273	2	a'_1	a_{1g}
75	.512	2.297	6+2x16+1	e'	e_{2g}
76 ⁽²⁾	.484	2.325	(HTT)		
77	.449	2.360	4+10+1	e'	e_{2g}
78	.434	2.376	2x10+1	a'_1, e'	a_{1g}, e_{2g}
79	.397	2.413	(HTT) 11+17+1	e'	e_{2g}
80	.370	2.440	6+2x17	e'	e_{2g}
81	.345	2.464	(HTT) 11+17+12	e'	e_{1u}
82	.309	2.500	6+2x1	e'	e_{2g}
83	.279	2.530	8+1	e'	e_{2g}
84	.259	2.550	6+12+1	e'	e_{1u}
85	.232	2.578	(D ₂) 8+12	e'	e_{1u}
86	.210	2.599	6+2x12 ⁽¹²⁾	e'	e_{2g}
87	.196	2.613	6+2x11+1	e'	e_{2g}
88 ⁽²⁾	.172	2.637	6+16-16'+2x1 ^(3')	e'	e_{2g}
89	.146	2.663	6+2x11+12	e'	e_{1u}
90 ⁽²⁾	.121	2.689	6+16-16'+12+1 ^(3')	e'	e_{1u}
91 ⁽²⁾	.101	2.709	(HTT)		
92 ⁽²⁾	.080	2.730	6+2x6+1	e'	e_{2g}

Notes sur l'analyse de la fluorescence du $1,3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{D}_3$

- (1) Forme "Haute Température Trempée" (voir première partie, Chap.V).
- (2) Bandes très faibles, au seuil de détection.
- (3) Il s'agit de bandes "noyées" dans le fond continu qui accompagne une "raie sans phonons" intense dans le voisinage.
- (4) Bande chaude (voir première partie, Chap.VI).
- (5) Le mode 12 est plus actif dans les spectres du sym- D_3 que dans les autres dérivés (voir plus loin).
- (6) La bande 40 est la composante "HTT" de la très intense bande 44 ; cependant la bande 36 semble être la composante "HTT" d'une transition à la fréquence de la bande 40 ; l'attribution 11+17 nous semble donc très probable.
- (7) Remarquez la faible activité du mode 8 quand la résonance de Fermi est absente ; cette absence en F va nous permettre de comprendre la structure du spectre de P et le rôle du mode 1.
- (8) On trouve des progressions sur la base du mode 12 (plus intenses que celles déjà observées dans les dérivés C_{2v} déjà étudiés). Ces transitions deviennent, à leur tour, des têtes de progression sur la base du mode 1.
- (9) Une nouvelle progression $6+2\times 9+n\times 1$ démarrerait ici, superposée à $2\times 17+1$; le premier terme, $6+2\times 9$ fournirait une grande partie de l'intensité de la bande 94, comme le prouverait le rapport d'intensités des bandes 136 et 96. Voir cependant notes 12, 13 et 14.
- (10) La chute d'intensité des progressions basées sur le mode 12 est cependant très rapide.
- (11) La distribution d'intensité des progressions $6+n\times 1$, $6+12+n\times 1$ et $6+2\times 12+n\times 1$ ne semble pas "normale" ; en effet la bande 44 est beaucoup plus intense que la bande 46 ; la bande 82 est légèrement plus intense que la 84, la 123 est moins intense que la 125 ; la 157 est nettement plus intense que la 156. D'autre part, la bande 86 est beaucoup moins intense que la 127 et la 159. D'après nos critères de distribution d'intensité, pour expliquer ce phénomène, il faudrait admettre en bande 84 le démarrage d'une nouvelle progression intense qui expliquerait l'augmentation d'intensité en bande 127 ($[84]+1003$) ; or, nos recherches ont été infructueuses : aucune autre combinaison de fréquence totale 2550 n'a pu être trouvée (voir note 12).
- (12) Nous croyons avoir ici l'explication du phénomène décrit en note 11 (ci-dessus) : la bande 146 est plus intense que la bande 107 ; cela voudrait dire que la combinaison $6+8+12+1$ n'est pas seulement le second membre de la progression $6+8+12+n\times 1$, mais qu'elle est, en même temps, la tête d'une nouvelle progression ; c'est-à-dire que le mode 1 a un caractère ambivalent : d'une part il joue le rôle de base des progressions et d'autre part, avec les modes de la classe E' et le mode 12, il se comporte comme un mode indépendant (très semblable au 12) pour former de nouvelles combinaisons actives. Ceci proviendrait de la symétrie du dérivé et de la forme des deux modes 1 et 12 de la classe A'_1 . Dans le diagramme de la figure 1 (très schématique et nettement exagéré pour mieux montrer notre hypothèse) on voit qu'il y a, en passant de D_{6h} à D_{3h} , "conservation de caractère" (en mode 1 les ensembles C-H(D) vibrent toujours en phase, tandis qu'en 12 ils sont encore alternativement en phase et en opposition de phase),

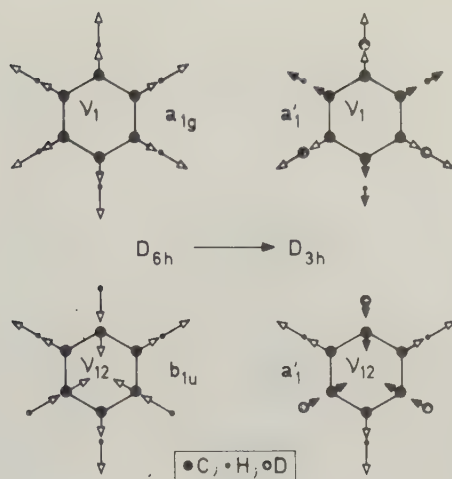
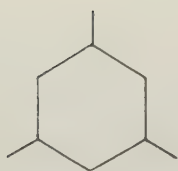


Fig. 1 - Illustration graphique de l'hypothèse de "conservation de caractère" avec, en même temps, "glissement de caractère" (combinaison linéaire des modes 1(a_{1g}) et 12(b_{1u}), de différente symétrie en D_{6h} pour donner deux modes de la même symétrie a'_1 en D_{3h}).

mais en même temps il y a un net "glissement de caractère", car à cause de la différence d'amplitude de vibration des groupes C-H et C-D, en première approximation, les deux modes en D_{3h} ont la même forme d'"expansion" trigonale du cycle. Cette intéressante propriété de ces deux modes va nous permettre d'expliquer aussi les apparentes "anomalies" du spectre de phosphorescence.

- (13) Nous avons donné cette forme à l'analyse (on aurait pû écrire plus simplement par exemple $8+2 \times 12+1$) pour abonder dans le sens de la note précédente : l'intensité de la bande 160 montre que la bande 126 ($8+12+1$) n'est pas seulement le second membre de la progression $8+12+nx1$, mais elle est en même temps la tête d'une nouvelle progression (de même pour toutes les autres bandes marquées par la note 13. Ainsi les indices du rôle "indépendant" du mode 1 se multiplient. Si cette hypothèse est correcte l'analyse de la bande 94 ($6+2 \times 9$) ainsi que la note 9 ne sont plus pertinents !



s-D₃ (D_{3h})

XIV. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU 1,3,5-C₆H₃D₃

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	29.774	- 237	4 ₁ (4)	a ₂ ^{''}	b _{2g}
2 (3)	.598	- 61	(HTT) (1)		
3 (3)	.569	- 33	(D ₄)		
4	.537	(0)	[0,0]	a ₁ [']	a _{1g}
5	.497	40	(D ₂) (2)		
6	.469	68	(D ₁) (2)		
7	.004	533	11	a ₂ ^{''}	a _{2u}
8	28.943	594	6	e [']	e _{2g}
9 (3)	.893	643	(HTT)		
10	.838	698	4	a ₂ ^{''}	b _{2g}
11	.786	750	2x16	a ₁ ['] , e [']	a _{1g} , e _{2g}
12 (3)	.762	775	(HTT)		
13	.703	834	18	e [']	e _{1u}
14	.619	918	5	a ₂ ^{''}	b _{2g}
15	.582	955	1	a ₁ [']	a _{1g}
16	.536	1.000	12	a ₁ [']	b _{1u}
17	.494	1.043	(HTT)		
18	.468	1.068	2x11 4+16	a ₁ ['] e [']	a _{1g} e _{1u}
19	.436	1.100	9	e [']	e _{2g}
20	.393	1.144	? (2)		
21 (3)	.361	1.176	2x6?	a ₁ [']	a _{1g}
22 (3)	.336	1.200			
23	.295	1.242	10+11	e [']	e _{1u}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
24	28.237	1.300	6+10	a''_2	b_{2g}
25 ⁽³⁾	.192	1.344	(HTT)		
26 ⁽³⁾	.178	1.359	(HTT)		
27	.122	1.414	19	e'	e_{1u}
28	.109	1.427	2x10 6+18	a'_1, e' a'_1, e'	a_{1g}, e_{2g} a_{1g}, e_{2g}
29	.049	1.487	11+1	a''_2	a_{2u}
30	.019	1.517	(HTT) 6+17	a''_2	a_{2u}
31	.004	1.532	11+12	a''_2	b_{2g}
32	27.989	1.547	6+1 ⁽⁵⁾	e'	e_{2g}
33	.962	1.575	8 ⁽⁵⁾	e'	e_{2g}
34	.935	1.601	6+12	e'	e_{1u}
35	.916	1.620	5+10 4+5	e' a'_1	e_{2g} a_{1g}
36	.885	1.652	4+1	a''_2	b_{2g}
37	.871	1.666	2x18	a'_1, e'	a_{1g}, e_{2g}
38	.832	1.705	4+12 2x16+1	a''_2 a'_1	a_{2u} a_{1g}
39 ⁽³⁾	.801	1.736	(HTT)		
40 ⁽³⁾	.783	1.753	2x16+12	a'_1	b_{1u}
41 ⁽³⁾	.768	1.768	?		
42	.748	1.789	18+1 ⁽⁶⁾	e'	e_{1u}
43 ⁽³⁾	.727	1.810	9+10	a''_2	b_{2g}
44	.702	1.835	18+12	e'	e_{2g}
45 ⁽³⁾	.689	1.848	9+2x16	e'	e_{2g}
46	.664	1.872	5+1 ⁽⁶⁾		
47	.619	1.918	5+12 1+1	a''_2 a'_1	a_{2u} a_{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
48	27.582	1.954	1+12	a_1'	b_{1u}
49 ⁽³⁾	.540	1.997	(HTT) 2x12	a_1'	a_{1g}
50	.512	2.024	4+16+1	e'	e_{1u}
51	.480	2.056	9+1	e'	e_{2g}
52	.434	2.102	9+12	e'	e_{1u}
53 ⁽³⁾	.408	2.128	10+19	a_2''	a_{2u}
54	.386	2.151	(Hg)		
55 ⁽³⁾	.372	2.164	6+8	a_1'	a_{1g}
56	.342	2.195	10+11+1 2x9	e' a_1'	e_{1u} a_{1g}
57 ⁽³⁾	.309	2.227	6+9+11	a_2''	a_{2u}
58 ⁽³⁾	.293	2.244	10+11+12	e'	e_{2g}
59	.283	2.254	6+10+1	a_2''	b_{2g}
60	.254	2.282	20	e'	e_{1u}
61	.234	2.303	6+10+12	a_2''	a_{2u}
62	.214	2.322	8+2x16	e'	e_{2g}
63	.168	2.369	19+1	e'	e_{1u}
64 ⁽³⁾	.155	2.381	2x10+1	e'	e_{2g}
65	.122	2.414	19+12	e'	e_{2g}
66 ⁽²⁾	.094	2.443	11+2x1	a_2''	a_{2u}
67	.065	2.472	(HTT) 6+17+1	a_2''	a_{2u}
68	.037	2.500	6+2x1	e'	e_{2g}
69	.007	2.530	8+1	e'	e_{2g}
70	26.961	2.575	8+12	e'	e_{1u}
71 ⁽²⁾	.932	2.605	4+2x1	a_2''	b_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
72 ⁽²⁾	26.897	2.639	8+2x11	e'	e _{2g}
73 ⁽²⁾	.870	2.667	2x18+12	a' ₁	b _{1u}
74 ⁽²⁾	.841	2.695	4+12+1	a'' ₂	a _{2u}
75	.821	2.716	5+9+10	a' ₁	a _{1g}
76	.793	2.743	18+2x1	e'	e _{1u}
77	.771	2.765	8+2x6	e'	e _{2g}
78	.744	2.792	18+12+1	e'	e _{2g}
79 ⁽²⁾	.728	2.809	9+10+12	a'' ₂	a _{2u}
80	.711	2.825	5+2x1	a'' ₂	b _{2g}
81	.697	2.839	18+2x12	e'	e _{1u}
82	.663	2.874	5+12+1 6+8+10	a'' ₂ a'' ₂	a _{2u} b _{2g}
83	.621	2.915	1+12+1	a' ₁	b _{1u}
84 ⁽²⁾	.598	2.938	9+2x5	e'	e _{2g}
85	.572	2.965	8+2x4	e'	e _{2g}
86	.547	2.989	8+2x10	e'	e _{2g}
87	.525	3.011	9+2x1	e'	e _{2g}
88 ⁽²⁾	.495	3.041	18+2x9?	e'	e _{1u}
89	.479	3.058	9+12+1 13	e' a' ₁	e _{1u} b _{1u}
90 ⁽²⁾	.459	3.077	6+8+5	a'' ₂	b _{2g}
91 ⁽²⁾	.444	3.092	(HTT)		
92 ⁽²⁾	.431	3.105	9+2x12	e'	e _{2g}
93	.418	3.119	6+8+1	a' ₁	a _{1g}
94	.387	3.150	2x8 ⁽⁷⁾	a' ₁	a _{1g}
95	.348	3.189	10+11+1+12 2x9+12	e' a' ₁	e _{2g} b _{1u}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
96	26.332	3.205	2x14 8+5+10	a_1' e_1'	a_{1g} e_{2g}
97	.300	3.237	8+2x18 20+1	e' e'	e_{2g} e_{1u}
98	.278	3.258	6+9+8	e'	e_{2g}
99	.257	3.280	20+12 8+2x16+1	e' e'	e_{2g} e_{2g}
100	.216	3.321	8+2x16+12 19+2x1	e' e'	e_{1u} e_{1u}
101	.202	3.335	2x10+2x1	e'	e_{2g}
102	.167	3.370	19+1+12 9+2	e' e'	e_{2g} e_{2g}
103	.130	3.407	8+2x5	e'	e_{2g}
104	.116	3.421	(HTT) 6+17+2x1	a_2''	a_{2u}
105	.086	3.450	6+3x1	e'	e_{2g}
106	.055	3.482	8+2x1	e'	e_{2g}
107	.033	3.504	9+8+18	e'	e_{1u}
108	.007	3.529	8+12+1	e'	e_{1u}
109 ⁽²⁾	25.989	3.548	4+3x1?	a_2''	b_{2g}
110	.962	3.574	8+2x12	e'	e_{2g}
111	.942	3.595	9+8+5	a_2''	b_{2g}
112 ⁽²⁾	.913	3.624	2x18+12+1	a_1'	b_{1u}
113	.894	3.643	6+7	e'	e_{2g}
114	.861	3.676	9+8+12 8+2x6+5	a_1' a_2''	b_{1u} b_{2g}
115	.826	3.710	8+2x6+1	e'	e_{2g}
116	.796	3.740	6+2x8 5+2x1+1	e' a_2''	e_{2g} b_{2g}
117	.767	3.769	8+2x9	e'	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
118	25.732	3.805	9+10+2x12	a''_2	b_{2g}
119	.695	3.842	8+2	e'	e_{2g}
120	.647	3.890	9+2x5+1	e'	e_{2g}
121	.619	3.917	8+2x4+1	e'	e_{2g}
122	.592	3.944	8+2x10+1	e'	e_{2g}
123 ⁽²⁾	.579	3.958	8+2x4+12 9+3x1	e' e'	e_{1u} e_{2g}
124	.554	3.982	6+8+9+10 (18+2x8) ⁽⁸⁾	a''_2 e'	b_{2g} e_{1u}
125	.528	4.008	13+1	a'_1	b_{1u}
126	.507	4.030	8+2x3	e'	e_{2g}
127	.477	4.059	13+12	a'_1	a_{1g}
128 ⁽²⁾	.463	4.073	6+8+2x1 (5+2x8) ⁽⁸⁾	a'_1 a''_2	a_{1g} b_{2g}
129 ⁽²⁾	.439	4.097	2x8+1	a'_1	a_{1g}
130 ⁽²⁾	.425	4.111	?		
131	.390	4.146	2x8+12	a'_1	b_{1u}
132	.379	4.157	9+7	e'	e_{2g}
133	.354	4.182	8+2x18+1	e'	e_{2g}
134	.324	4.212	6+9+8+1	e'	e_{2g}
135	.296	4.241	9+2x8	e'	e_{2g}
136	.261	4.276	8+2x16+12+1	e'	e_{1u}
137 ⁽²⁾	.245	4.291	2x10+3x1	e'	e_{2g}
138	.215	4.322	19+12+2x1	e'	e_{2g}
139 ⁽²⁾	.180	4.356	8+2x5+1	e'	e_{2g}
140 ⁽²⁾	.165	4.371	(HTT)		
141	.137	4.400	6+4x1 8+2x5+12	e' e'	e_{2g} e_{1u}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{D}_{3h}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
142	25.104	4.432	8+3x1	e'	e _{2g}
143	.085	4.451	9+8+2x5	e'	e _{2g}
144	.056	4.481	8+12+2x1	e'	e _{1u}
145	.012	4.525	8+2x12+1	e'	e _{2g}
146	24.998	4.538	9+8+5+1	a'' ₂	b _{2g}
147	.942	4.594	9+8+5+12 6+7+1	a'' ₂ e'	a _{2u} e _{2g}
148	.909	4.627	8+7 8+2x6+5+1	e' a'' ₂	e _{2g} b _{2g}
149	.877	4.659	6+2x8+5 8+2x6+2x1	a'' ₂ e'	b _{2g} e _{2g}
150	.847	4.690	6+2x8+1 8+2x9+5	e' a'' ₂	e _{2g} b _{2g}
151	.822	4.715	6+8+10+2x5 8+2x9+1 (9) (8+2x8)	a'' ₂ e' e'	b _{2g} e _{2g} e _{2g}
152	.772	4.764	8+2x9+12	e'	e _{1u}
153	.748	4.789	8+2+1	e'	e _{2g}
154	.671	4.866	8+2x4+2x1	e'	e _{2g}
155	.647	4.890	8+2x10+2x1	e'	e _{2g}
156	.630	4.906	9+4x1	e'	e _{2g}
157	.606	4.931	6+8+9+10+1	a'' ₂	b _{2g}
158	.578	4.979	6+8+9+10+12	a'' ₂	a _{2u}
159	.515	5.021	(Hg)		
160 ⁽²⁾	.478	5.059	13+2x12	a' ₁	b _{1u}
161	.434	5.103	9+7+1	e'	e _{2g}
162	.398	5.138	8+2x18+2x1	e'	e _{2g}
163	.372	5.165	9+2x8+5	a'' ₂	b _{2g}
164	.342	5.194	9+2x8+1	e'	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{3h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
165	24.301	5.235	9+2x8+12	e'	e _{1u}
166 ⁽²⁾	.261	5.275	19+12+3x1	e'	e _{2g}
167 ⁽²⁾	.228	5.308	8+2x5+2x1	e'	e _{2g}
168 ⁽²⁾	.204	5.333	(HTT)?		
169 ⁽²⁾	.187	5.350	8+2x5+12+1	e'	e _{1u}
170 ⁽²⁾	.172	5.365	6+5x1	e'	e _{2g}
171	.152	5.385	8+4x1	e'	e _{2g}
172	.105	5.431	8+12+3x1	e'	e _{1u}
173	.057	5.479	9+8+5+2x1	a'' ₂	b _{2g}
174 ⁽²⁾	.007	5.530	9+8+5+1+12	a'' ₂	a _{2u}
175	23.985	5.551	8+7+5	a'' ₂	b _{2g}
176	.958	5.579	8+7+1	e'	e _{2g}
177	.913	5.623	8+7+12	e'	e _{1u}
178	.896	5.640	8+2x9+5+1 8+2x8+5	a'' ₂ a'' ₂	b _{2g} b _{2g}
179	.871	5.666	8+2x9+1+1 8+2x8+1	e' e'	e _{2g} e _{2g}
180	.828	5.708	8+2x9+1+12 8+2x8+12	e' e'	e _{1u} e _{1u}

Notes sur l'analyse du spectre de phosphorescence du 1,3,5-C₆H₃D₃

- (1) Notez comment le déplacement de la "forme HTT" par rapport à la "forme BT" est inférieur en P ($\sim 59 \text{ cm}^{-1}$) qu'en F ($\sim 81 \text{ cm}^{-1}$). Il est en même temps intéressant de remarquer que le rapport des intensités des deux formes est très différent dans les deux spectres : en F la forme HTT est très intense ; en P, elle est à peine remarquée ! Pour expliquer le phénomène il faudrait supposer d'abord une excitation privilégiée des molécules piégées dans la matrice HTT (en faible nombre, car l'échantillon a été "traité" thermiquement - voir la partie expérimentale, Chap.I) par cause d'une meilleure résonance avec la raie d'excitation ; ensuite, puisque l'état triplet est peuplé par un mécanisme intra moléculaire, il faudrait imaginer que les transitions sans radiation dans cette matrice (HTT) sont beaucoup

plus efficaces que dans l'autre (BT)... Mais ceci sort vraiment du cadre de notre travail.

- (2) Bandes très difficiles à détecter sur le fond continu qui accompagne la raie sans phonons.
- (3) Bandes au seuil de détection.
- (4) Bande chaude (voir Chap.VI, première partie).
- (5) La bande 32 est beaucoup plus intense que la bande 8 ; aucune autre analyse que $6+1$ n'est possible pour cette bande ; l'analyse de la fluorescence a montré que la résonance de Fermi entre 8 et $6+1$ n'existe pas pour ce dérivé. La seule explication possible de ce comportement est que la bande 32 est une nouvelle tête de progression : voilà donc une preuve éclatante du caractère ambivalent du mode 1 (voir notes sur la fluorescence).
- (6) La chute d'intensité des progressions $18+nx1$ et $5+nx1$ est monotone et très rapide. On aurait pu penser que le comportement anormal des intensités de certaines progressions (voir note 5 ci-dessus et notes 11, 12 et 13 en F) pourrait être expliqué par un argument du type Franck-Condon en admettant une expansion du cycle dans les états excités de ce composé ($S-D_3$), plus grande que dans les autres dérivés ; mais le comportement des progressions dont on vient de parler prouve que ce n'est pas le cas.
- (7) Cette combinaison présente une activité considérable si on la compare à celle que l'on observe dans les autres dérivés.
- (8) Il est très peu probable que $18+2x8$ soit l'analyse correcte pour la bande 124, car l'activité des modes 18 et 5 est à peu près identique (bandes 13 et 14) et on devrait s'attendre à trouver la combinaison $5+2x8$, avec une activité comparable ; or ce n'est pas le cas (voir bande 128, et comparer avec 124).
- (9) Certains esprits pourraient nous accuser d'avoir du parti-pris et vouloir nier l'évidence : la bande 151 peut être analysée "sans histoires" comme $3x8$ et la bande 150, $6+2x8+1$ en résonance avec $3x8$; de même la bande 148, comme $8+7$, et la 147, $6+7+1$ en résonance avec $8+7$, et ainsi de suite. A cela nous répondons qu'une analyse vraiment superficielle pourrait se contenter de cela, mais plusieurs arguments plaident en faveur des analyses "compliquées" que nous avons faites pour ces bandes :
 - a) L'analyse de la fluorescence montre qu'il n'y a pas de résonance de Fermi.
 - b) L'analyse des deux spectres est remplie d'indices qui montrent le caractère ambivalent du mode 1 dans ce dérivé.
 - c) Si la bande 151 est due fondamentalement à l'excitation de trois quanta du mode 8, cette transition ($3x8$) serait plus intense que $9+2x8$, contrairement à ce que l'on observe dans le C_6H_6 , et qui semble être la norme dans les autres dérivés.
 - d) Dans l'hypothèse d'une distorsion intrinsèque de la molécule de benzène à l'état triplet, la théorie prévoit une anharmonicité positive, or ici, si la bande 151 est le second harmonique du mode 8 $\Delta \sim -10 \text{ cm}^{-1}$. D'autre part étant donné que le mode 9 est très actif (bande 19), dans cette hypothèse de la distorsion, on devrait s'attendre à trouver aussi

son second harmonique avec une intensité considérable, or dans notre spectre autour de la fréquence de 3300 cm^{-1} il n'y a aucune bande intense ou modérément intense.

e) Enfin, pour finir il y a notre hypothèse de travail, à savoir, le besoin de cohérence interne pour l'ensemble des analyses de tous les dérivés étudiés, où l'on montre que l'intensité du soi-disant second harmonique du mode 8 a une intensité négligeable.

7.- COMMENTAIRES AUX ANALYSES XIII ET XIV

7.1.- LA STRUCTURE DES SPECTRES

Dans le groupe de symétrie D_{3h} la transition de fluorescence devient :

$$\begin{array}{ccccc} \text{Trans.} & & & & \\ (\text{Interdite}) & \Gamma_{\text{vibr.}} & & \Gamma_{\text{Tot.}} & \text{Pol.} \\ {}^1A'_2 - {}^1A'_1 & - (e') & \rightarrow & E' & (x,y) \end{array}$$

Dans ce groupe la classe E' , doublement dégénérée (car la molécule possède un axe ternaire) corrèle avec les classes E_{2g} et E_{1u} en D_{6h} .

La transition de phosphorescence :

$$\begin{array}{ccc} \text{Trans.} & & \\ (\text{Interdite}) & \Gamma_{\text{vibr.}} & \Gamma_{\text{Tot.}} \\ {}^3A'_1 - {}^1A'_1 & \left\{ \begin{array}{l} e' \longrightarrow E' \\ a''_2 \longrightarrow A''_2 \end{array} \right. & \end{array}$$

La classe A''_2 corrèle avec les classes A_{2u} et B_{2g} en D_{6h} .

Maintenant voyons quelles sont les symétries des transitions observées :

a) En fluorescence nous avons des modes et combinaisons de symétrie a'_1 (corrélant avec a_{1g} et b_{1u}) et e' (corrélant avec e_{2g} et e_{1u}). Cependant on remarque que les symétries b_{1u} et e_{1u} (en D_{6h} , bien entendu) apparaissent systématiquement dans des combinaisons où le mode 12 intervient. Il faut souligner qu'Ingold et coll⁽²¹⁾ ont étudié la fluorescence de ce dérivé dans la vapeur ; ils trouvent aussi l'activité du mode 12, mais seulement en combinaison avec les modes e_{2g} ; ils ne trouvent donc pas ni la bande à environ 1004 cm^{-1} de l'origine, ni les modes et combinaisons a'_1 corrélant avec a_{1g} en D_{6h} . Nous pouvons donc dire que chez nous ils apparaissent par effet de matrice.

b) En phosphorescence, notre analyse montre la présence de modes et combinaisons à symétrie a'_1 (a_{1g}, b_{1u}), a''_2 (a_{2u}, b_{2g}) et e' (e_{2g}, e_{1u}), mais cette fois les symétries e_{1u} (en D_{6h}) apparaissent, non seulement à cause de combinaisons du mode 12 avec les modes e_{2g} , mais toutes les fréquences fondamentales de la classe e' sont présentes : modes 6, 7, 8, 9(e_{2g}) et 18, 19, 20 (e_{1u}).

En résumé, nous pouvons dire que si l'on fait abstraction dans les deux spectres de l'effet de matrice (transitions à symétries a_{1g} et b_{1u} en D_{6h}) et de l'activité du mode 12 (transitions à symétries b_{1u} et e_{1u} en D_{6h}) en fluorescence on observe seulement des modes et combinaisons à symétrie e_{2g} (en D_{6h} toujours) tandis qu'en phosphorescence toutes les symétries, permises par les règles de sélection du groupe, sont observées. On retrouve donc notre effet isotopique différentiel.

Quant à la structure des deux transitions (F et P), la cohérence avec celles qui ont été déjà présentées est remarquable, avec toutefois quelques particularités qui viennent du caractère ambivalent des modes 1 et 12, dont on a déjà parlé (voir notes sur les analyses de F et P du S- D_3).

7.2.- LES FREQUENCES DE VIBRATION DES MODES NORMAUX

Les règles de sélection interdisent l'apparition des fréquences fondamentales des modes 14 et 3, où les attributions d'Ingold diffèrent de celles de Brodersen et Langseth ; dans nos spectres nous trouvons des combinaisons (du type 2.X et 6(8)+2.X) qui s'accordent bien aux valeurs d'Ingold, mais, étant donné que d'autres analyses sont aussi possibles pour ces bandes, l'évidence n'est pas extraordinaire. Pour le mode 15 l'incertitude est encore plus grande, à cause des fréquences voisines des modes 17 et 5.

Pour tous les autres modes on est en bon accord, sauf en ce qui concerne (encore une fois) les modes de vibration de valence C-H(D). Il y a quatre modes dans ce groupe : 2 et 13 en classe a_1' et 7 et 20 en classe e' . Pour ces derniers il n'y a pas de doute, 7 est une vibration C-H (voir spectre d'absorption, planche XIII) et le rapport isotopique exige que 20 soit une vibration C-D. Pour 2 et 13 la question est plus délicate ; nous estimons que 2 est une vibration C-D et 13, C-H. En voici les raisons ; il y a d'abord la bande 139 en fluorescence que nous analysons comme 13+18, combinaison caractéristique dans nos spectres, cependant cette bande peut être aussi analysée comme 6+2x4+2x1, aussi probable. L'évidence donc n'est pas fameuse, cependant le fait suivant nous donne à penser que notre attribution est la plus correcte : les modes de la classe A_1' en D_{3h} sont produits par la combinaison linéaire des modes des classes A_{1g} et B_{1u} en D_{6h} ; il y a quatre modes dans cette classe ; nous avons déjà vu les caractères de 1 et 12, où dans la première ce sont les ensembles C-D qui vibrent, tandis que dans la seconde ce sont le C-H (d'ailleurs les fréquences ne nous trompent pas : ν_{12} en $D_{6h} \sim 1010$; ν_{12} en $D_{3h} \sim 1004$). Alors pour des raisons de symétrie évidentes nous pensons que pour le couple 2-13 il doit être pareil.

Rapports isotopiques pour le couple $D_0/S-D_3$ (valeur harmonique entre parenthèses) :

$$\text{Classe } A'_1 : \frac{A_{1g} \cdot B_{1u}}{A'_1} \quad (1.414)$$

$$\frac{991 \times 3055 \times 1010 \times 3049}{956 \times 2273 \times 1000 \times 3055} = 1.404$$

$$\text{Classe } A'_2 : \frac{A_{2g} \cdot B_{2u}}{A'_2} \quad (1.345)$$

$$\frac{1326 \times 1648 \times 1108}{1230 \times 1600 \times 920} = 1.337$$

$$\text{Classe } A''_2 : \frac{A_{2u} \cdot B_{2g}}{A''_2} \quad (1.387)$$

$$\frac{675 \times 990 \times 702}{533 \times 918 \times 698} = 1.374$$

$$\text{Classe } E' : \frac{E_{2g} \cdot E_{1u}}{E'} \quad (1.960)$$

$$\frac{608 \times 3055 \times 1595 \times 1173 \times 1035 \times 1483 \times 3080}{594 \times 3056 \times 1575 \times 1100 \times 834 \times 1414 \times 2282} = 1.941$$

$$\text{Classe } E'' : \frac{E_{1g} \cdot E_{2u}}{E''} \quad (1.345)$$

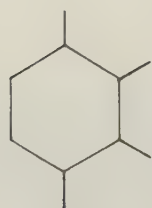
$$\frac{847 \times 402 \times 965}{712 \times 375 \times 923} = 1.333$$

Tableau VIII - Les fréquences fondamentales de 1,3,5-C₆H₃D₃

Classe	N	ν_I	ν_{II}
a ₁ '	1	956	955
	2	2.273	3.062
a ₂ '	3	1.230	1.252
a ₂ ''	4	695	701
	5	918	918
e'	6	594	592
	7	3.056	2.272
	8	1.575	1.581
	9	1.100	1.098
e''	10	712	711
a ₂ ''	11	533	531
a ₁ '	12	1.000	1.004
	13	3.055	2.285
a ₂ '	14	1.600	1.319
	15	920	911
e''	16	375	376
	17	923	926
e'	18	834	837
	19	1.414	1.410
	20	2.282	3.047

ν_I : Ce travail

ν_{II} : Brodersen et Langseth.



o-D₄ (C_{2v})

XV. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU 1,2,3,4-C₆H₂D₄
(PLANCHE X)

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	37.846	(0)	[0,0]	a ₁	a _{1g}
2	.813	33	(O-D ₃)		
3	.288	558	(D ₅)?		
4	.357	588	6a	a ₁	e _{2g}
5	.219	627	(O-D ₃)		
6	.182	664	2x16b (O-D ₂)	a ₁	e _{2g}
7	.165	681	16a+16b ⁽¹⁾	b ₁	e _{2g}
8	.127	718	2x16a	a ₁	e _{2g}
9	.109	737	Bande chaude		
10	.039	807	(D ₅) ⁽²⁾		
11	.005	841	9b	b ₁	e _{2g}
12	36.969	877	11+16b	a ₁	e _{2g}
13	.957	889	11+16a	b ₁	e _{2g}
14	.941	905	(D ₅) ⁽²⁾ (O-D ₂)		
15	.885	961	1	a ₁	a _{1g}
16	.848	998	(O-D ₃)		
17 ⁽³⁾	.823	1.023	(O-D ₂)		
18 ⁽³⁾	.807	1.039	(O-D ₂)		
19	.788	1.058	2x11	a ₁	a _{1g}
20 ⁽³⁾	.754	1.092	?		
20 ¹ (3)	.725	1.121	?		
21	.714	1.132	9a	a ₁	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
22	36.682	1.163	16b+17a	b_1	e_{2g}
23	.669	1.177	16a+17a 2x6a	a_1 a_1	e_{2g} a_{1g}
24	.629	1.217	4+6b (D_5)	b_2	e_{1g}
25	.600	1.246	2x4	a_1	a_{1g}
26	.581	1.265	6a+2x16b	a_1	e_{2g}
27	.545	1.301	6a+2x16a 3	a_1 b_1	e_{2g} a_{2g}
28	.514	1.332	(D_5)		
29	.502	1.344	4+10a	b_1	e_{2g}
30	.484	1.362	11+17a	b_1	e_{2g}
31	.474	1.372	2x10b	a_1	e_{2g}
32	.449	1.397	D ₂ 10a+10b?	b_1	e_{2g}
33	.404	1.442	11+17b	a_1	e_{2g}
34	.347	1.499	(D_5)		
35	.302	1.544	6a+1 ⁽⁴⁾	a_1	e_{2g}
36	.275	1.571	8a ⁽⁴⁾ 6a+12 ⁽⁵⁾	a_1 b_1	e_{2g} e_{1u}
37	.255	1.590	(O-D ₃)		
38	.230	1.616	(O-D ₃)		
39	.192	1.654	6a+2x11 2x17a	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
40	.168	1.678	2x16a+1 2x9b	a_1	e_{2g}
41	.156	1.690	5+10a	b_1	e_{2g}
42	.129	1.717	(O-D ₃)		
43	.112	1.734	17a+17b	b_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
44	36.100	1.746	2x18a (O-D ₃)	a ₁	e _{2g}
45	.080	1.766	6a+2x6a	a ₁	e _{2g}
46	.045	1.801	9b+1	b ₁	e _{2g}
47	.022	1.824	2x17b	a ₁	e _{2g}
48	.011	1.835	6a+2x4	a ₁	e _{2g}
49	35.997	1.849	11+16a+1	b ₁	e _{2g}
50	.980	1.866	2x15	a ₁	a _{1g}
51	.958	1.888	(O-D ₃)		
52	.927	1.919	2x18b 1+1 2x5	a ₁ a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g} a _{1g}
53	.887	1.959	6a+2x10b 2x12	a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g}
54	.809	2.037	(O-D ₃)		
55	.786	2.060	6a+2x10a	a ₁	e _{2g}
56	.753	2.093	9a+1	a ₁	e _{2g}
57	.707	2.139	16a+17a+1 2x6a+1	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
58 ⁽⁶⁾	.675	2.171	6b+4+1 (D ₅)	b ₂	e _{1g}
59 ⁽⁶⁾	.650	2.195	8b+4? (D ₅)	b ₂	e _{1g}
60 ⁽⁶⁾	.643	2.203	2x4+1	a ₁	a _{1g}
61	.628	2.217	6a+2x16b+1	a ₁	e _{2g}
62	.621	2.225	6a+2x17a	a ₁	e _{2g}
63	.585	2.261	6a+2x16a+1	a ₁	e _{2g}
64	.577	2.269	7a 2x9a	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
65	.554	2.292	2		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
66	35.542	2.304	4+10a+1	b_1	e_{2g}
67	.529	2.317	11+17a+1	b_1	e_{2g}
68	.516	2.330	2x10b+1	a_1	e_{2g}
69	.495	2.351	6a+2x18a?	a_1	e_{2g}
70	.486	2.360	10a+10b+1	b_1	e_{2g}
71	.442	2.404	11+17b+1 6a+2x17b	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
72	.393	2.453	6a+2x15 (D ₅)	a_1	e_{2g}
73	.347	2.499	6a+2x1 6a+2x5(7)	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
74	.317	2.529	8a+1 6a+12+1	a_1 b_1	e_{2g} e_{1u}
75	.296	2.549	6a+2x12 (O-D ₃)	a_1	e_{2g}
76	.266	2.580	(O-D ₃)		
77	.239	2.607	2x17a+1 2x3	a_1 a_1	e_{2g} a_{1g}
78	.209	2.637	2x16a+2x1	a_1	e_{2g}
79	.182	2.662	5+10a+1 (O-D ₃)	a_1	e_{2g}
80	.157	2.689	17a+17b+1	b_1	e_{2g}
81	.136	2.710	2x18a+1 8a+9a	a_1 a_1	e_{2g} a_{1g}
82	.118	2.728	2x19a	a_1	e_{2g}
83	.064	2.782	2x17b+1	a_1	e_{2g}
84	.054	2.792	6a+2x4+1	a_1	e_{2g}
85	.027	2.819	2x15+1 2x19b	a_1 a_1	a_{1g} e_{2g}
86	34.995	2.851	6a+7a	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{C}_{2v}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
87	34.968	2.878	2x18b+1 1+2x1 2x5+1	a ₁ a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g} a _{1g}
88	.930	2.916	2x12+1 6a+2x10b+1	a ₁ a ₁	a _{1g} e _{2g}
89	.830	3.016	6a+2x10a+1	a ₁	e _{2g}
90	.794	3.052	7b	b ₁	e _{2g}
91	.760	3.086	(O-D ₃) 2x8b	a ₁	e _{2g}
92	.722	3.124	8a+8b	b ₁	e _{2g}
93	.709	3.137	2x8a	a ₁	e _{2g}
94	.683	3.163	13+18a 2x4+2x1	a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g}
95	.635	3.211	6a+2x16a+2x1 6a+2x3	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
96	.617	3.229	7a+1 2x14	a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g}
97	.579	3.267	4+10a+2x1	b ₁	e _{2g}
98	.571	3.275	11+17a+2x1	b ₁	e _{2g}
99	.437	3.409	6a+2x15+1	a ₁	e _{2g}
100	.391	3.455	6a+3x1 6a+2x5+1	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
101	.359	3.487	8a+2x1 6a+12+2x1	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{1u}
102	.334	3.512	(O-D ₃) 7a+2x4	a ₁	e _{2g}
103	.306	3.540	(O-D ₃)		
104	.283	3.562	2x17a+2x1 2x3+1	a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g}
105	.259	3.587	2x16a+3x1	a ₁	e _{2g}
106	.231	3.615	5+10a+2x1	a ₁	e _{2g}

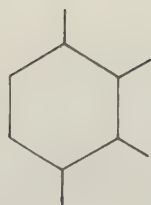
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
107	34.211	3.635	6a+7b 7a+2x10b	b ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
108	.191	3.655	17a+17b+2x1	b ₁	e _{2g}
109	.179	3.667	2x18a+2x1	a ₁	e _{2g}
110	.150	3.696	6a+2x8b	a ₁	e _{2g}
111	.133	3.713	7a+2x10a 6a+8a+8b	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}
112	.104	3.742	6a+2x8a 2x17b+2x1 6a+2x4+2x1	a ₁ a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g} e _{2g}
113	.068	3.778	2x15+2x1 2x19b+1	a ₁ a ₁	a _{1g} e _{2g}
114	.041	3.805	6a+2x14 6a+7a+1	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
115	.013	3.833	2x18b+2x1 2x5+2x1	a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g}
116	33.975	3.871	2x12+2x1	a ₁	a _{1g}
117	.966	3.880	6a+2x10b+2x1	a ₁	e _{2g}
118	.933	3.913	?		
119	.878	3.968	6a+2x10a+2x1	a ₁	e _{2g}
120	.838	4.007	7b+1	b ₁	e _{2g}
121	.806	4.040	(O-D ₃)		
122	.769	4.077	8a+8b+1	b ₁	e _{2g}
123	.739	4.107	13+18a+1	a ₁	e _{2g}
124	.725	4.121	7a+2x15	a ₁	e _{2g}
125	.711	4.138	?		
126	.692	4.154	6a+2x3+1	a ₁	e _{2g}
127	.658	4.187	7a+2x1	a ₁	e _{2g}
128	.632	4.223	4+10a+3x1 11+17a+3x1	b ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{C}_{2v}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
129	33.478	4.368	6a+2x15+2x1	a_1	e_{2g}
130	.437	4.409	6a+4x1	a_1	e_{2g}
131	.403	4.442	8a+3x1	a_1	e_{2g}
132	.377	4.469	(O-D ₃)		
133	.349	4.497	(O-D ₃)		
134	.333	4.513	2x3+2x1	a_1	a_{1g}
135	.301	4.545	2x16a+4x1	a_1	e_{2g}
136	.195	4.651	6a+2x8b+1	a_1	e_{2g}
137	.150	4.692	2x17b+3x1	a_1	e_{2g}
138	.113	4.733	2x19b+2x1	a_1	e_{2g}
139	.057	4.789	2x18b+3x1 2x5+3x1	a_1 a_1	e_{2g} a_{1g}
140	.018	4.828	2x12+3x1	a_1	a_{1g}
141	32.995	4.851	?		
142	.922	4.924	6+2x10a+3x1	a_1	e_{2g}
143	.882	4.964	7b+2x1	b_1	e_{2g}
144	.827	5.019	8a+8b+2x1?	b_1	e_{2g}
145	.793	5.053	13+18a+2x1	a_1	e_{2g}
146	.769	5.077	7a+2x15+1	a_1	e_{2g}
147	.703	5.143	7a+3x1	a_1	e_{2g}
148	.524	5.322	6a+2x15+3x1	a_1	e_{2g}
149	.487	5.359	6a+5x1	a_1	e_{2g}
150	.450	5.396	8a+4x1	a_1	e_{2g}
151	.422	5.424	(O-D ₃)		
152	.380	5.466	2x3+3x1	a_1	a_{1g}
153	.203	5.643	2x17b+4x1	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
154	32.159	5.687	2x19b+3x1	a_1	a_{1g}
155	.108	5.738	2x18b+4x1	a_1	e_{2g}

Notes sur l'analyse de la fluorescence du 1,2,3,4- $C_6H_2D_4$

- (1) La bande se détache faiblement du fond continu qui accompagne la transition principale.
- (2) Le dérivé D_5 n'a pas été étudié ; nous avons calculé son spectre sur la base des fréquences de vibration de Brodersen et Langseth, et sur le modèle de nos analyses. L'origine électronique a été prise à quelques 38 cm^{-1} vers le bleu par rapport à celui de l'O- D_4 .
- (3) Bandes très faibles et diffuses, au seuil de détection.
- (4) Les niveaux 6a+1 et 8a sont en interaction de Fermi.
- (5) Mais l'interaction de Fermi est faible et une partie de l'intensité de la bande 36 vient de la combinaison avec le mode l2, dont l'activité est cependant beaucoup moindre que dans le sym- D_3 .
- (6) Mesure difficile à cause de la présence dans le voisinage d'une raie du Hg.
- (7) La superposition (à partir de ce niveau) de la progression 6a+2xx5+nx1 explique la lente décroissance de 6a+nx1.

o-D₄ (C_{2v})
 XVI. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU 1,2,3,4-C₆H₂D₄
 (PLANCHE X)

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	29.806	- 238	4' (bande chaude)	a ₂	b _{2g}
2	.569	(0)	[0,0]	a ₁	a _{1g}
3	.530	38	(O-D ₃)		
4	28.979	590	6b	b ₁	e _{2g}
5	.945	624	4	a ₂	b _{2g}
6	.911	658	2x16b	a ₁	e _{2g}
7	.884	684	(O-D ₃) 10b?	a ₂	e _{1g}
8	.849	720	(O-D ₂)		
9	.838	730	2x16a		
10	.828	740	?		
11	.795	773	(O-D ₃)		
12	.755	814	(D ₅)		
13	.729	839	9b	b ₁	e _{2g}
14	.691	878	(O-D ₃) 18a	b ₁	e _{1u}
15	.638	930	15	a ₁	b _{2u}
16	.608	961	5 18b	a ₂ a ₁	b _{2g} e _{1u}
17	.565	1.003	(O-D ₃)		
18	.530	1.039	(O-D ₂)		
19	.435	1.134	9a	a ₁	e _{2g}
20	.400	1.168	2x6a	a ₁	a _{1g}
21	.387	1.181	(O-D ₃) 16a+17a	a ₁	e _{2g}
22	.355	1.213	6a+4	a ₂	e _{1g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
23	28.320	1.249	2x4	a_1	a_{1g}
24	.300	1.269	6a+10b	a_2	b_{2g}
25	.263	1.305	3	b_1	a_{2g}
26	.235	1.334	(O-D ₃)		
27	.206	1.364	11+17a	b_1	e_{2g}
28	.197	1.371	2x10b 19a?	a_1	e_{2g}
29	.169	1.399	(O-D ₃)		
30	.150	1.418	19b	a_1	e_{1u}
31	.079	1.490	11+5	b_1	b_{1u}
32	.047	1.522	6a+15	a_1	e_{1u}
33	.026	1.543	6a+1 ⁽¹⁾		
34	27.999	1.570	8a ⁽¹⁾		
35	.956	1.613	(O-D ₃) 14 ⁽²⁾	a_1	b_{2u}
36	.920	1.648	5+10b	a_1	e_{2g}
37	.880	1.689	5+10a 2x16a+1	b_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
38	.858	1.711	18a+9b	a_1	b_{1u}
39	.834	1.735	2x18a 17a+17b	a_1 b_1	e_{2g} e_{2g}
40	.798	1.771	15+9b	b_1	e_{1u}
41	.771	1.798	9b+1	b_1	e_{2g}
42	.679	1.890	15+1	a_1	b_{2u}
43	.650	1.919	5+1 18b+1	a_2 a_1	b_{2g} e_{1u}
44	.602	1.967	(O-D ₃) 2x12		
45	.572	1.996	(O-D ₂)		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{C}_{2v}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
46	27.515	2.053	(D ₅)?		
47	.477	2.092	9a+1	a ₁	e _{2g}
47'	.428	2.141	(O-D ₃) 16a+17a+1	a ₁	e _{2g}
48	.357	2.211	9b+2x10b 5+2x4	b ₁ a ₂	e _{2g} b _{2g}
49	.312	2.257	8a+2x16b	a ₁	e _{2g}
50	.296	2.272	3+1	b ₁	a _{2g}
50'	.278	2.291	20b	a ₁	e _{1u}
51	.259	2.309	8a+2x16a	a ₁	e _{2g}
52	.242	2.327	11+17a+1	b ₁	e _{2g}
53	.190	2.378	19b+1	a ₁	e _{1u}
54	.164	2.405	(O-D ₃) 5+2x10a	a ₂	b _{2g}
55	.123	2.445	11+5+1	b ₁	b _{1u}
56	.093	2.476	6a+15+1	a ₁	e _{1u}
57	.071	2.498	6a+2x1 6a+2x5	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
58	.040	2.528	8a+1 8a+5	a ₁ a ₂	e _{2g} e _{1g}
59	26.998	2.571	(O-D ₃) 14+1	a ₁	b _{2u}
60	.967	2.601	5+10b+1	a ₁	e _{2g}
61	.937	2.632	8a+2x11	a ₁	e _{2g}
62	.912	2.657	5+10a+1	b ₁	e _{2g}
63	.870	2.698	9b+2x15 6a+9a+5	b ₁ a ₂	e _{2g} b _{2g}
64	.842	2.727	15+9b+1	b ₁	e _{1u}
65	.812	2.757	9b+2x1	b ₁	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
66	26.785	2.784	19a+19b	b_1	e_{2g}
67	.754	2.814	8a+2x4	a_1	e_{2g}
68	.721	2.848	15+2x1	a_1	b_{2u}
69	.693	2.876	5+2x1	a_2	b_{2g}
70	.657	2.912	(O-D ₃)		
71	.634	2.935	8a+2x10b	a_1	e_{2g}
72	.558	3.011	8a+2x10a	a_1	e_{2g}
73	.518	3.050	9a+2x1	a_1	e_{2g}
74	.462	3.107	2x8b	a_1	e_{2g}
75	.428	3.140	2x8a	a_1	e_{2g}
76	.409	3.159	9b+2x10b+1	b_1	e_{2g}
77	.333	3.236	8b+2x9b	b_1	e_{2g}
78	.311	3.257	8a+2x9b	a_1	e_{2g}
79	.269	3.300	8a+2x18a 6a+9a+8a	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
80	.217	3.351	19b+2x1	a_1	e_{1u}
81	.105	3.464	6a+3x1	a_1	e_{2g}
82	.077	3.492	8a+2x1	a_1	e_{2g}
83	.020	3.548	(O-D ₃)		
84	.002	3.566	5+10b+2x1	a_1	e_{2g}
85	25.972	3.596	8a+2x 11+1	a_1	e_{2g}
86	.902	3.664	9a+8a+5	a_1	e_{2g}
87	.872	3.697	6a+2x8b	a_1	e_{2g}
88	.849	3.720	6a+2x8a	b_1	e_{2g}
89	.791	3.777	8a+2x4+1	a_1	e_{2g}
90	.760	3.809	15+3x1	a_1	b_{2u}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
91	25.730	3.838	8a+7a 5+3x1	a ₁ a ₂	e _{2g} b _{2g}
92	.698	3.871	(O-D ₃)		
93	.668	3.901	8a+2x10b+1	a ₁	e _{2g}
94	.610	3.959	9b+2x8b ⁽³⁾	b ₁	e _{2g}
95	.557	4.011	9a+3x1	a ₁	e _{2g}
96	.520	4.048	15+2x8b	a ₁	b _{2u}
97	.498	4.070	15+2x8a	a ₁	b _{2u}
98	.470	4.098	5+2x8a	a ₂	b _{2g}
99	.436	4.133	?		
100	.387	4.182	8b+2x9b+1	b ₁	e _{2g}
101	.356	4.213	8a+2x9b+1	a ₁	e _{2g}
102	.323	4.245	9a+2x8b	a ₁	e _{2g}
103	.303	4.265	6a+9a+8a+5 9a+2x8a	a ₂ a ₁	b _{2g} e _{2g}
104	.272	4.296	19b+3x1		
105	.245	4.323	(O-D ₃)		
106	.160	4.408	6a+4x1	a ₁	e _{2g}
107	.128	4.440	8a+3x1	a ₁	e _{2g}
108	.077	4.492	(O-D ₃)		
109	.022	4.547	8a+2x11+2x1	a ₁	e _{2g}
110	24.974	4.595	6a+9a+3x5	a ₂	b _{2g}
111	.948	4.620	9a+8a+2x5	a ₁	e _{2g}
112	.921	4.648	6a+2x6a+3x5	a ₂	b _{2g}
113	.889	4.680	8a+2x6a+2x5 8b+2x8b	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}
114	.868	4.700	6a+2x8a+5 ⁽⁴⁾ 8b+2x8a	a ₂ b ₁	b _{2g} e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
115 ⁽⁵⁾	24.735	4.834	8a+2x10b+2x1?	a ₁	e _{2g}
115 ⁽⁵⁾	.666	4.902	9b+2x8b+1	b ₁	e _{2g}
116	.638	4.931	9b+2x8a+1	b ₁	e _{2g}
117	.609	4.959	9a+4+1	a ₁	e _{2g}
118	.575	4.994	15+2x8b+1	a ₁	b _{2u}
119	.548	5.020	15+2x8a+1	a ₁	b _{2u}
120	.431	5.137	8b+2x9b+2x1	b ₁	e _{2g}
121	.375	5.193	9a+2x8b+1	a ₁	e _{2g}
122	.350	5.219	6a+9a+8a+2x5 9a+2x8a+1	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
123	.211	5.357	6a+5x1	a ₁	e _{2g}
124	.166	5.402	8+4x1	a ₁	e _{2g}
125	.146	5.423	7a+2x8a	a ₁	e _{2g}
126	.120	5.448	(O-D ₃)		
127	.016	5.552	6a+9a+3x5+1	a ₂	b _{2g}
128	23.990	5.579	9a+8a+3x5 9a+8a+2x5+1	a ₂ a ₁	b _{2g} e _{2g}
129	.971	5.597	6a+9a+8a+2	a ₁	e _{2g}
130	.940	5.629	8a+2x6a+3x5	a ₂	b _{2g}
131	.910	5.659	6a+2x8a+2x5	a ₁	e _{2g}

Notes sur l'analyse de la phosphorescence du 1,2,3,4-C₆H₂D₄

- (1) Les niveaux 8a et 6a+1 sont en résonance de Fermi ; nous avons encore une preuve que le mode 8b n'est pas actif (sa fréquence, déterminée à partir des bandes de combinaison est d'environ 1555 cm⁻¹).
- (2) Et encore une fois la présence de l'impureté isotopique nous empêche de faire cette attribution capitale sans ambiguïté.
- (3) On ne peut pas observer la combinaison 9b+2x8a parce que cachée par une

raie du Hg. Cependant on détecte le membre suivant de sa progression (bande 116).

- (4) L'absence de la combinaison $8a+2x8a$ est à remarquer. Dans les bandes 110 à 114 il faut supposer la présence de combinaisons de la même forme, mais où 5 est remplacé par 1, avec leurs interactions de Fermi.
- (5) La mesure est rendue difficile par la présence d'une intense raie du Hg dans le voisinage.

8.- COMMENTAIRES AUX ANALYSES XV ET XVI

Cette espèce moléculaire possède les mêmes axes de symétrie et les mêmes règles de sélection que l'O-D₂ (voir sect.6.1 de ce chapitre).

Quant à la structure des spectres, l'analyse montre la persistance des caractéristiques déjà connues :

1) L'effet isotopique différentiel.

2) L'activité très prononcée du mode 5 en phosphorescence et celle, beaucoup plus faible du mode 12 dans les F et P.

3) L'activité nulle du second harmonique du mode 8a, ainsi que l'absence d'activité apparente du mode 8b. La résonance de Fermi est présente quoique faiblement.

4) Le "glissement du caractère" du mode 9a vers les autres modes de vibration de déformation C-H(D), et du mode 5 vers le 4.

Quant aux fréquences de vibration, pour satisfaire notre critère de cohérence interne de l'ensemble de nos analyses, nous avons été obligés de changer substantiellement un grand nombre d'attributions de Brodersen et Langseth.

1) Dans la classe A₁ le rapport isotopique R-T exige l'intervention des modes de valence C-D seulement. La valeur de 18b est fixée aux alentours de 960 cm⁻¹, ce qui explique pourquoi en P on ne trouve pas une bande indépendante pour lui (car tous les modes a₁ sont actifs) ; en effet elle est submergée par la très intense bande 16 où le mode 5 est actif. La bande 30 en P (1418 cm⁻¹) ne peut être qu'une fréquence fondamentale de cette classe : elle appartient au mode 19b. Maintenant nous comprenons pourquoi Brodersen et Langseth donnent pour ce dérivé 2 modes de valence C-H dans cette classe : d'une part ils ont "perdu" la fréquence du mode 18b (il y a trois modes qui ont des fréquences dans le voisinage de 960 cm⁻¹ : 1, 5 et 18b, les deux premières très actives en Raman) "ensevelie" sous la 1 et 5 et ils lui attribuent celle du mode 17a, trop basse ; d'autre part ils trouvent bien les deux fréquences fondamentales des composantes du mode 19, mais l'attribution est intervertie, et ils placent dans cette classe la plus basse ; la conséquence en est qu'ils sont obligés d'introduire une fréquence élevée pour retrouver l'équilibre dans le rapport R-T ; une fréquence de vibration de valence C-H... de

trop. Pour la fréquence du mode 14 voir note 2 en P ; cependant, dans P tous les modes de cette classe sont actifs ; Brodersen et Langseth attribuent à ce mode la fréquence de 1286 cm^{-1} , or dans le spectre de P il n'y a aucune bande d'intensité modérée dans le voisinage de cette fréquence.

2) Dans la classe B_1 , le rapport R-T exige une fréquence de valence C-H; dans le spectre de F la bande 90 ne peut correspondre qu'à une fréquence fondamentale, mais les règles de sélection (l'effet isotopique différentiel) ne permettent dans ce spectre que l'activité de modes corrélant avec e_{2g} en D_{6h} ; la fréquence de 3052 cm^{-1} est celle de 7b sans ambiguïté. Pour le mode 3 il n'y a pas de doute non plus car sa fréquence est déterminée par la bande 25 en P et le rapport R-T.

3) Dans la classe B_2 , on est obligé de changer la fréquence du mode 17b pour expliquer la bande intense n° 47 en F ; pour retrouver le rapport R-T la fréquence du mode 16b a été remaniée, ce qui permet d'expliquer en même temps les bandes 6 et 26 en F et 49 en P.

Rapports isotopiques R-T pour le couple O-D₄/D₆ (valeur harmonique entre parenthèses).

$$\text{Classe } A_1 : \frac{A_1}{A_{1g} \cdot B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}} \quad (2.009)$$

$$\frac{961 \times 2291 \times 930 \times 1613 \times 588 \times 2269 \times 1570 \times 1134 \times 959 \times 1418 \times 2291}{944 \times 2293 \times 825 \times 1571 \times 580 \times 2265 \times 1553 \times 860 \times 813 \times 1336 \times 2275} = 2.009 (*)$$

$$\text{Classe } B_1 : \frac{B_1}{A_{2g} \cdot B_{1u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}} \quad (1.921)$$

$$\frac{1305 \times 982 \times 2293 \times 590 \times 3052 \times 1555 \times 839 \times 870 \times 1370 \times 2285}{1037 \times 967 \times 2283 \times 580 \times 2265 \times 1553 \times 860 \times 813 \times 1336 \times 2275} = 1.894$$

$$\text{Classe } A_2 : \frac{A_2}{B_{2g} \cdot E_{2u} \cdot E_{1g}} \quad (1.335)$$

$$\frac{624 \times 961 \times 360 \times 818 \times 685}{600 \times 827 \times 351 \times 789 \times 661} = 1.332$$

$$\text{Classe } B_2 : \frac{B_2}{A_{2u} \cdot E_{2u} \cdot E_{1g}} \quad (1.310)$$

$$\frac{530 \times 336 \times 912 \times 736}{499 \times 351 \times 789 \times 661} = 1.309$$

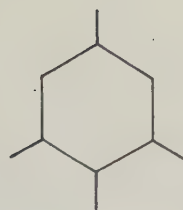
(*) Ajusté pour établir la fréquence de 18b

Tableau IX - Les fréquences fondamentales du 1,2,3,4-C₆H₂D₄

Classe	N°	ν_I	ν_{II}
a ₁	1	961	961
a ₁	2	2.291	3.062
b ₁	3	1.305	1.183
a ₂	4	624	626
a ₂	5	961	964
a ₁	6a	588	592
b ₁	6b	590	584
a ₁	7a	2.269	2.269
b ₁	7b	3.052	2.271
a ₁	8a	1.570	1.576
b ₁	8b	1.555	1.564
a ₁	9a	1.134	1.136
b ₁	9b	839	848
b ₂	10a	736	737
a ₂	10b	685	688
b ₂	11	530	531
b ₁	12	982	984
b ₁	13	2.293	2.276
a ₁	14	1.613	1.286
a ₁	15	930	844
a ₂	16a	360	374
b ₂	16b	336	358
a ₂	17a	818	818
b ₂	17b	912	865
b ₁	18a	870	938
a ₁	18b	960	815
b ₁	19a	1.370	1.428
a ₁	19b	1.418	1.366
b ₁	20a	2.285	3.047
a ₁	20b	2.291	3.062

ν_I : ce travail

ν_{II} : Brodersen et Langseth



m-D₄ (C_{2v})

XVII. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU 1,3,4,5-C₆H₂D₄
(PLANCHE XI)

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	37.844	(0)	[0,0]	a ₁	a _{1g}
2 ⁽¹⁾	.372	471	??		
3	.258	586	6a	a ₁	e _{2g}
4	.219	625	(0-D ₃)		
5 ⁽¹⁾	.176	668	(0-D ₂)	a ₁	e _{2g}
6 ⁽²⁾	.124	720	Bande chaude 16a+17b	b ₁	e _{2g}
6'	36.990	854	9b	b ₁	e _{2g}
7	.960	884	11+16b		
8	.946	898	11+16a		
9	.891	953	1	a ₁	a _{1g}
10	.853	991	12	a ₁	b _{1u}
11	.751	1.093	9a	a ₁	e _{2g}
12 ⁽²⁾	.580	1.264	2x4 17a+16b	a ₁ b ₁	a _{1g} e _{2g}
13	.542	1.302	6a+2x16b	a ₁	e _{2g}
14 ⁽²⁾	.505	1.339	6a+2x16a 4+10a	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}
15 ⁽²⁾	.434	1.410	2x10a 2x10b	a ₁	e _{2g}
16	.329	1.512	(Hg)		
17	.306	1.538	6a+1	a ₁	e _{2g}
18	.262	1.582	6a+12 ⁽³⁾	a ₁	e _{1u}
19	.229	1.615	2x17b	a ₁	e _{2g}
20 ⁽²⁾	.204	1.639	6a+2x11 5+10a	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
21 ⁽²⁾	36.171	1.673	Bande chaude 16a+16b+1	b ₁	e _{2g}
22 ⁽²⁾	.121	1.723	Bande chaude 17a+17b	b ₁	e _{2g}
23	.077	1.766	6a+3	b ₁	e _{2g}
24 ⁽²⁾	35.998	1.845	6a+2x4 2x5 2x17a	a ₁ a ₁ a ₁	e _{2g} a _{1g} e _{2g}
25	.937	1.907	1+1	a ₁	a _{1g}
26	.906	1.938	12+1	a ₁	b _{1u}
27 ⁽²⁾	.845	1.999	6a+2x10a 6a+2x10b	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
28	.800	2.044	9a+1	a ₁	e _{2g}
28 ^t	.744	2.197	6a+2x17b	a ₁	e _{2g}
29	.594	2.250	6a+2x16b+1	a ₁	e _{2g}
30	.570	2.274	2	a ₁	e _{2g}
31	.552	2.292	13 6a+2x16a+1	a ₁ a ₁	b _{1u} e _{2g}
31 ^{t(1)}	.517	2.327	6a+2x16a+12	a ₁	e _{1u}
32	.484	2.360	2x3 2x10(a,b)+1	a ₁ a ₁	a _{1g} e _{2g}
33 ⁽²⁾	.449	2.395	2x10+12 12+18a	a ₁ a ₁	e _{1u} e _{2g}
34	.416	2.428	6a+2x17a 6a+2x5	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
35	.380	2.464	? (3')		
36	.356	2.488	6a+2x1	a ₁	e _{2g}
37	.316	2.528	6a+12+1	a ₁	e _{1u}
38	.281	2.563	6a+2x12	a ₁	e _{2g}
39	.259	2.585	6a+2x11+1 5+10a+1	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}

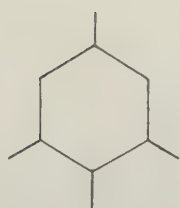
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
40	35.218	2.626	Bande chaude 16a+16b+2x1	b_1	e_{2g}
41	.171	2.673	Bande chaude 17a+17b+1	b_1	e_{2g}
42	.050	2.794	6a+2x4+1 2x17a+1	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
43	.011	2.833	6a+2x4+12 ⁽³⁾ 2x17a+12	a_1 a_1	e_{1u} e_{1u}
44 ⁽¹⁾	34.972	2.872	1+2x1	a_1	a_{1g}
45	.894	2.950	6a+2x10+1 6a+2x3	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
46	.851	2.993	6a+2x10+12 ⁽³⁾	a_1	e_{1u}
47	.794	3.050	7a	a_1	e_{2g}
47'	.735	3.109	13+18a	a_1	e_{2g}
48	.697	3.147	6a+2x17b+1 2x8a	a_1 a_1	e_{2g} e_{2g}
48 ⁽¹⁾	.671	3.173	6a+2x17b+12	a_1	e_{1u}
48''	.645	3.199	6a+2x16b+2x1	a_1	e_{2g}
49	.623	3.221	2x14 ⁽⁴⁾ 2+1	a_1 a_1	a_{1g} a_{1g}
49'	.606	3.238	13+1	a_1	b_{1u}
49'' ⁽¹⁾	.576	3.268	6a+2x16a+2x1 13+12	a_1 a_1	e_{2g} a_{1g}
50	.533	3.311	2x10+2x1	a_1	e_{2g}
51	.496	3.348	12+18a+1	a_1	e_{2g}
52	.466	3.378	6a+2x17a+1	a_1	e_{2g}
53	.433	3.411	? ^(3')		
54	.408	3.436	6a+3x1	a_1	e_{2g}
55	.368	3.475	6a+12+2x1	a_1	e_{1u}
56	.337	3.507	6a+2x12+1 ⁽⁵⁾	a_1	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
57	34.314	3.530	6a+2x11+2x1	a_1	e_{2g}
58	.267	3.577	Bande chaude 16a+16b+3x1	b_1	e_{2g}
59	.213	3.630	Bande chaude 17a+17b+2x1	b_1	e_{2g}
60 ⁽¹⁾	.184	3.660	6a+2x8b?	a_1	e_{2g}
61	.101	3.743	6a+2x4+2x1	a_1	e_{2g}
62	.066	3.777	6a+2x4+12+1	a_1	e_{1u}
63	.021	3.823	6a+2x14 ⁽⁶⁾		
64	33.945	3.899	6a+2x10+2x1	a_1	e_{2g}
65	.908	3.936	6a+2x10+12+1	a_1	e_{1u}
66	.842	4.002	7a+1	a_1	e_{2g}
66'	.794	4.049	7a+12	a_1	e_{1u}
67	.749	4.095	6a+2x17b+2x1	a_1	e_{2g}
68	.669	4.175	2x14+1	a_1	a_{1g}
68'	.630	4.213	2x14+12 ⁽⁷⁾	a_1	b_{1u}
69	.581	4.263	2x10+3x1	a_1	e_{2g}
70	.526	4.318	6a+2x17a+2x1	a_1	e_{2f}
70'	.479	4.365	? (3')		
71	.463	4.381	6a+4+1	a_1	e_{2g}
72	.421	4.423	6a+12+3x1	a_1	e_{1u}
73	.388	4.455	6a+2x12+2x1	a_1	e_{2g}
74	.366	4.478	6a+2x11+3x1	a_1	e_{2g}
74'	.328	4.516	Bande chaude		
75	.151	4.692	6a+2x4+3x1	a_1	e_{2g}
76	.116	4.728	6a+2x4+12+2x1	a_1	e_{1u}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
77	32.892	4.952	7a+2x1	a_1	e_{2g}
78	.801	5.043	6a+2x17b+3x1	a_1	e_{2g}
79	.724	5.120	2x14+2x1	a_1	a_{1g}
79'	.685	5.159	2x14+12+1	a_1	b_{1u}

Notes sur l'analyse de la fluorescence du 1,3,4,5- $C_6H_2D_4$

- (1) Bande très faible au seuil de détection.
- (2) Bande élargie à cause de la superposition de plusieurs transitions.
- (3) L'activité du mode 12 est comparable à celle déjà observée en S-D₃. Il faut noter l'absence apparente de résonance de Fermi ; ce fait est très important pour comprendre l'analyse de la phosphorescence.
- (3') Fond continu qui accompagne la bande principale.
- (4) La très forte augmentation de l'intensité au niveau de la bande 49 de la progression qui démarre en bande 30 exige qu'une nouvelle progression démarre ici. La seule analyse satisfaisante est 2x14. C'est encore un indice en faveur de notre hypothèse concernant la fréquence du mode 14 (classe B_{2u} en D_{6h}).
- (5) On observe le phénomène du "glissement de caractère" entre les modes 1 et 12 (voir notes en analyse XIII).
- (6) C'est la seule analyse cohérente pour cette bande ; nous avons encore un indice favorable à notre attribution en fréquence du mode 14 (voir note 4).
- (7) L'activité de cette combinaison prouve bien qu'en bande 49 une nouvelle progression a démarré.



XVIII. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU 1,3,4,5- $C_6H_2D_4$
(PLANCHE XI)

$m-D_4 (C_{2v})$					
N	$\nu (cm^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	29.818	- 244	4' (bande chaude)	b_2	b_{2g}
1'	.614	- 40	(D_5)?		
2	.574	(0)	[0,0]	a_1	a_{1g}
3	.537	37	(0- D_3)		
4	.049	525	11	b_2	a_{2u}
5	28.980	594	6b ⁽¹⁾	b_1	e_{2g}
6	.937	637	4	b_2	b_{2g}
6'	.900	674	(0- D_3)?		
7	.861	713	2x16b 10b?	a_1 b_2	e_{2g} e_{1g}
8 ⁽²⁾	.840	734	2x16a	a_1	e_{2g}
9 ⁽²⁾	.818	756	(D_5)		
10 ⁽²⁾	.763	811	17b	b_2	e_{2u}
11	.732	842	18b	b_1	e_{1u}
12	.722	852	9b	b_1	e_{2g}
13	.649	925	5	b_2	b_{2g}
14	.622	952	15	b_1	b_{2u}
14'	.616	958	1	a_1	a_{1g}
15	.582	992	12	a_1	b_{1u}
15 ⁽²⁾	.571	1.003	4+16	b_1	e_{1u}
16 ⁽²⁾	.510	1.064	2x11	a_1	a_{1g}
17	.473	1.101	9a	a_1	e_{2g}
18	.394	1.180	3	b_1	a_{2g}
19	.340	1.234	4+6a 11+10a	b_2 b_1	e_{1g} e_{1u}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{C}_{2v}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6h}}$
20	28.306	1.268	2x4	a_1	a_{1g}
21	.269	1.305	16a+17b	b_1	e_{2g}
22	.229	1.345	19b	b_1	e_{1u}
23 ⁽²⁾	.188	1.386	(O-D ₄)?		
24	.162	1.412	2x10b	a_1	e_{2g}
25 ⁽³⁾	.151	1.423	2x10b 10a+10b 2x10a	a_1 b_1 a_1	e_{2g} e_{2g} e_{2g}
26 ⁽²⁾	.090	1.484	11+1	b_2	a_{2u}
27	.027	1.547	6b+1 ⁽⁴⁾	b_1	e_{2g}
28	27.999	1.575	8a	a_1	e_{2g}
29	.952	1.622	14 (O-D ₃) 5+10a	b_1 b_1	b_{2u} e_{2g}
30	.907	1.667	4+12 2x16b+1	b_2 a_1	a_{2u} e_{2g}
31	.849	1.725	2x16a+12	a_1	b_{1u}
31'	.782	1.792	18b+1	b_1	e_{1u}
32	.770	1.804	9b+1	b_1	e_{2g}
32'	.740	1.834	18b+12	b_1	e_{2g}
33	.730	1.844	9b+12	b_1	e_{1u}
34	.697	1.877	5+1	b_2	b_{2g}
35	.668	1.906	15+1	b_1	b_{2u}
36	.631	1.943	15+12	b_1	a_{2g}
37 ⁽²⁾	.558	2.016	2x11+1	a_1	a_{1g}
38	.522	2.052	9a+1	a_1	e_{2g}
39	.484	2.090	9a+12	a_1	e_{1u}
40 ⁽²⁾	.453	2.121	3+1	b_1	a_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
41	27.319	2.255	16a+17b+1	b_1	e_{2g}
41'	.294	2.280	20b 8a+2x16b	b_1 a_1	e_{1u} e_{2g}
42	.249	2.325	8a+2x16a	a_1	e_{2g}
43	.212	2.362	2x3? 2x10a+1, etc.	a_1 a_1	a_{1g} e_{2g}
43, (2)	.201	2.373			
44	.162	2.412	2x10a+12, etc	a_1	b_{1u}
45	.079	2.495	6b+1+1 ⁽⁵⁾	b_1	e_{2g}
46	.050	2.524	8a+1	a_1	e_{2g}
47	.012	2.562	8a+12 ⁽⁶⁾	a_1	e_{1u}
48	26.956	2.618	8a+2x11	a_1	e_{2g}
49 (2)	.871	2.703	?		
50'	.828	2.746	18b+2x1 8a+2x6a	b_1 a_1	e_{1u} e_{2g}
50	.817	2.757	9b+2x1	b_1	e_{2g}
51	.778	2.796	9b+12+1	b_1	e_{1u}
52	.743	2.831	5+1+1 ⁽⁷⁾ 5+2x15?	b_2	b_{2g}
53	.716	2.858	15+2x1 8a+2x4	b_1 a_1	b_{2u} e_{2g}
54	.676	2.898	15+12+1	b_1	a_{2g}
54, (2)	.668	2.906	5+2x12	b_2	b_{2g}
54"	.616	2.958	?	b_2	b_{2g}
55	.592	2.982	8a+2x10a	a_1	e_{2g}
56	.569	3.005	9a+2x1	a_1	e_{2g}
57	.534	3.040	9a+12+1	a_1	e_{1u}
58	.461	3.113	2x8b 6a+8a+1	a_1 a_1	a_{1g} e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
59	26.429	3.145	2x8a 5+2x9a	a ₁ b ₂	a _{1g} b _{2g}
59 [†] (2)	.402	3.172	8a+2x17b	a ₁	e _{2g}
60 [†] (2)	.376	3.198	8a+2x18a	a ₁	e _{2g}
60	.340	3.234	20b+1 2x14	b ₁ a ₁	e _{1u} a _{1g}
61	.307	3.267	20b+12 8b+2x9b	b ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}
62	.256	3.318	2x10a+2x1	a ₁	e _{2g}
63	.212	3.362	2x10a+12+1	a ₁	b _{1u}
64	.162	3.412	8a+2x17a	a ₁	e _{2g}
65	.130	3.444	6b+1+2x1	b ₁	e _{2g}
66	.099	3.475	8a+2x1	a ₁	e _{2g}
67	.063	3.511	8a+12+1	a ₁	e _{1u}
67 [†]	.031	3.543	6a+9a+2x5	a ₁	e _{2g}
68	.005	3.569	8a+2x12 8a+2x11+1	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
69	25.881	3.693	3x6a+2x5	a ₁	e _{2g}
70	.850	3.724	6a+2x8a 9b+3x1	a ₁ b ₁	e _{2g} e _{2g}
71	.821	3.753	8b+2x9a	b ₁	e _{2g}
72	.789	3.785	5+3x1 ⁽⁷⁾ 8a+2x9a	b ₂ a ₁	b _{2g} e _{2g}
73	.723	3.851	8a+2	a ₁	e _{2g}
73 [†]	.718	3.896	6a+8a+9a+4	b ₂	b _{2g}
74	.645	3.929	8a+2x10a+1 8a+2x3	a ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
75	.624	3.950	9b+2x8b 9a+3x1	b ₁ a ₁	e _{2g} e _{2g}
76	.605	3.969	9b+8a+8b	a ₁	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
76'	25.550	4.025	5+2x8b	b_2	b_{2g}
77	.525	4.049	15+2x8b	b_1	b_{2u}
77'	.496	4.078	5+2x8a 15+8a+8b	b_2 a_1	b_{2g} e_{1u}
78	.434	4.140	15+2x8a 9a+2x8b	b_1 a_1	b_{2u} e_{2g}
79	.387	4.187	20b+2x1 2x14+1	b_1 a_1	e_{1u} a_{1g}
80	.346	4.228	9a+8a+8b	b_1	e_{2g}
81	.320	4.254	9a+2x8b	a_1	e_{2g}
81'(2)	.302	4.272	2x10a+3x1	a_1	e_{2g}
81''(2)	.262	4.312	2x10a+12+2x1	a_1	b_{1u}
82	.219	4.355	8a+2x17a+1	a_1	e_{2g}
83	.185	4.389	6b+1+3x1	b_1	e_{2g}
84	.153	4.421	8a+3x1	a_1	e_{2g}
85	.120	4.454	8a+12+2x1	a_1	e_{1u}
85'	.065	4.509	8a+2x12+1	a_1	e_{2g}
86	24.982	4.592	6b+1+7a	b_1	e_{2g}
87	.956	4.618	8a+7a	a_1	e_{2g}
87'	.940	4.634	3x6b+3x5 3x6b+3x1 8a+2x6b+2x5 8a+2x6b+2x1 6b+2x8a+5 6b+2x8a+1 8a+2x9a+1		
87''	.901	4.673		a_1	e_{2g}
88	.891	4.683		b_1	e_{2g}
				b_2	b_{2g}
88'(2)	.870	4.704	8a+2x8a ^{(9)?}	a_1	e_{2g}
88''(2)	.812	4.762	?		
89'	.429	5.145	2x14+2x1	a_1	a_{1g}
89	.398	5.176	9a+8a+8b+1	b_1	e_{2g}

(8)

(9)?

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{C_{2v}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
90	24.274	5.300	8a+2x17a+2x1	a_1	e_{2g}
91	.240	5.334	6b+1+4x1	b_1	e_{2g}
92	.205	5.369	8a+4x1	a_1	e_{2g}
93	.166	5.408	8a+12+3x1	a_1	e_{1u}
94	.006	5.568	8a+7a+1	a_1	e_{2g}
95	23.966	5.608	3x6b+3x1+1	a_1 b_1 b_2	e_{2g}
95'	.936	5.638	2x6b+8a+2x1+1		e_{2g}
95''	.912	5.662	6b+2x8a+1+1		b_{2g}
			etc.		

Notes sur l'analyse de la phosphorescence du 1,3,4,5- $C_6H_2D_4$

- (1) L'analyse de ce composé, où les fréquences des deux composantes du mode 6 sont différentes, montre que c'est bien 6b le mode actif en P.
- (2) Bande très faible au seuil de détection.
- (3) Les trois transitions sont superposées, ce qui explique la largeur et l'intensité de cette bande.
- (4) Cette bande ne peut pas être considérée comme un membre de l'éclatement de Fermi (6a+1,8a), car l'analyse de F montre qu'il n'y a pas de résonance entre les deux niveaux. Il faut donc admettre que le mode 1 exhibe le comportement particulier, déjà discuté en S-D₃ (voir notes en analyse XIII). Remarquez comment l'intensité de la bande 27(6b+1) est beaucoup plus élevée que celle de la bande 5(6b).
- (5) Nous présentons l'analyse sous cette forme pour bien montrer que la bande 27 est une nouvelle tête de progression.
- (6) L'activité du mode 12 est remarquable ; ce comportement est à relier avec celui du mode 1 (hypothèse du "glissement de caractère" entre les deux modes (voir notes en analyse XIII).)
- (7) Il y a une forte augmentation de l'intensité de la progression 5+nx1 à ce niveau. Nous n'avons trouvé aucune combinaison de fréquence 2831 satisfaisante ; il faut donc admettre qu'une nouvelle progression démarre, où l'on retrouve le caractère "indépendant" du mode 1 (voir notes précédentes).
- (8) La superposition d'un grand nombre de transitions, où les modes 1 et 5 rentrent en combinaison avec des modes corrélant avec e_{2g} en D_{6h}, explique la largeur de cette bande qui s'étale sur plus de 50 cm^{-1} . On peut encore supposer l'existence d'autres transitions du type 8b+2x8b ; 8a+2x8b et 8a+2x8b qui ont des fréquences dans cette région.
- (9) La bande 88' est très faible ; la fréquence calculée du second harmonique du mode 8a ν 4725. Alors, ou bien l'attribution est correcte et l'activité de 3x8a est très faible, ou bien elle ne l'est pas, auquel cas, l'activité de 3x8a est nulle.

9.- COMMENTAIRES AUX ANALYSES XVII et XVIII

Modèle moléculaire à symétrie C_{2v} ; l'axe de symétrie coïncide avec y ; les spectres sont régis par les mêmes règles de sélection que les composés D_1 et $O-D_3$. Cependant les spectres de ce composé présentent beaucoup de ressemblances avec ceux du $S-D_3(D_{3h})$, surtout en ce qui concerne le comportement des modes 1 et 12.

Soulignons que les analyses montrent une grande cohérence avec celles qui ont été déjà présentées pour les autres dérivés. On vérifie l'effet isotopique différentiel sur F et P et la très faible activité des "soi-disants" seconds harmoniques des modes a_1 et b_1 corrélant avec e_{2g} en D_{6h} .

Les règles de sélection et nos critères d'analyse, surtout celui qui sort du besoin de cohérence interne, nous permettent d'établir les fréquences de vibration des 30 modes normaux de vibration. Pour le mode 14 il y a en P l'ambiguïté dans l'attribution, introduite par la présence, habituelle, de l'impureté isotopique. Cependant l'analyse de F, où les combinaisons $2.X$ sont très actives (comme en $S-D_3$, d'ailleurs), donne de forts indices en faveur de notre hypothèse d'une fréquence pour ce mode, corrélant avec la classe B_{2u} en D_{6h} , dans le voisinage de 1600 cm^{-1} .

Les rapports isotopiques pour le couple m-D₄/D₆ (valeur harmonique entre parenthèses) :

$$\text{Classe } A_1 : \frac{A_1}{A_{1g} \cdot B_{1u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}} \quad (1.974)$$

$$\frac{953 \times 2274 \times 992 \times 2295 \times 586 \times 3050 \times 1575 \times 1100 \times 817 \times 1412 \times 2292}{944 \times 2293 \times 967 \times 2283 \times 580 \times 2265 \times 1553 \times 860 \times 813 \times 1336 \times 2275} = 1.953$$

$$\text{Classe } B_1 : \frac{B_1}{A_{2g} \cdot B_{2u} \cdot E_{2g} \cdot E_{1u}} \quad (1.916)$$

$$\frac{1180 \times 952 \times 1610 \times 594 \times 3047 \times 1550 \times 852 \times 842 \times 1345 \times 2280}{1037 \times 825 \times 1571 \times 580 \times 2265 \times 1553 \times 860 \times 813 \times 1336 \times 2275} = 1.909$$

$$\text{Classe } A_2 : \frac{A_2}{E_{2u} \cdot E_{1g}} \quad (1.351)$$

$$\frac{374 \times 927 \times 713}{351 \times 789 \times 661} = 1.350$$

$$\text{Classe } B_2 : \frac{B_{2u}}{A_{2u} \cdot B_{2g} \cdot E_{2u} \cdot E_{1g}} \quad (1.376)$$

$$\frac{525 \times 637 \times 925 \times 358 \times 805 \times 700}{499 \times 600 \times 827 \times 351 \times 789 \times 661} = 1.376$$

Tableau X - Les fréquences fondamentales du 1,3,4,5-C₆H₂D₄

Classe	N°	ν_I	ν_{II}
a ₁	1	953	954
a ₁	2	2.274	3.062
b ₁	3	1.181	1.213
b ₂	4	637	633
b ₂	5	925	920
a ₁	6a	586	592
b ₁	6b	594	584
a ₁	7a	3.050	2.269
b ₁	7b	3.047	2.272
a ₁	8a	1.575	1.581
b ₁	8b	1.550	1.562
a ₁	9a	1.100	1.098
b ₁	9b	852	948
a ₂	10a	710	711
b ₂	10b	705	708
b ₂	11	525	524
a ₁	12	992	991
a ₁	13	2.295	2.276
b ₁	14	1.610	1.288
b ₁	15	952	815
a ₂	16a	373	376
b ₂	16b	359	358
a ₂	17a	927	926
b ₂	17b	805	807
a ₁	18a	817	837
b ₁	18b	842	854
a ₁	19a	1.412	1.410
b ₁	19b	1.345	1.378
a ₁	20a	2.292	2.287
b ₁	20b	2.280	3.047

ν_I : ce travail

ν_{II} : Brodersen et Langseth



XIX. ANALYSE DU SPECTRE DE FLUORESCENCE DU 2,3,5,6-C₆H₂D₄
(PLANCHE XII)

p-D₄ (D_{2h})

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	37.843	(0)	[0,0]	a_g	a_{1g}
2 ⁽¹⁾	.293	550	(D ₅)?		
3 ⁽¹⁾	.281	562	?		
4	.256	586	6a	a_g	e_{2g}
5	.217	626	(D ₃)		
6	.176	666	10a	b_{2g}	e_{1g}
7 ⁽²⁾	.161	681	?		
8 ¹	.153	690	2x16a	a_g	e_{2g}
8 ⁽³⁾	.123	720	Bande chaude 16a+16b	b_{1g}	e_{2g}
9	.085	758	2x16b	a_g	e_{2g}
10	.037	806	(Hg)		
11 ⁽¹⁾	.016	827	?		
12	36.984	859	9a	a_g	e_{2g}
13	.947	895	11+16a	b_{1g}	e_{2g}
14	.917	926	11+16b	a_g	e_{2g}
15	.882	960	1	a_g	a_{1g}
15 ¹	.877	966	9b	b_{1g}	e_{2g}
16	.851	992	(D ₃)		
17	.752	1.091	2x11	a_g	a_{1g}
18	.611	1.232	2x4	a_g	a_{1g}
19 ⁽³⁾	.557	1.285	16b+17b 6a+2x16a	a_g a_g	e_{2g} e_{2g}
20 ⁽³⁾	.505	1.337	6a+2x16b 11+17a	a_g b_{1g}	e_{2g} e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
21 ⁽²⁾	36.463	1.380	(D ₃)?		
22	.416	1.426	10a+10b	b _{1g}	e _{2g}
23 ⁽¹⁾	.339	1.504	(D ₃)		
24 ⁽¹⁾	.329	1.514	2x10b?	a _g	e _{2g}
25	.298	1.544	6a+1 ⁽⁴⁾	a _g	e _{2g}
26	.276	1.567	8a ⁽⁴⁾	a _g	e _{2g}
27	.258	1.585	5+10a	b _{1g}	e _{2g}
28	.224	1.618	10a+1 ⁽⁵⁾	b _{2g}	e _{1g}
29	.210	1.633	2x15	a _g	a _{1g}
30	.170	1.673	2x18a bande chaude	a _g	e _{2g}
31	.159	1.683	6a+2x11	a _g	e _{2g}
32	.127	1.716	17a+17b	b _{1g}	e _{2g}
33	.086	1.756	6a+2x6a	a _g	e _{2g}
34	.074	1.769	(D ₃)		
35	.026	1.817	6a+2x4	a _g	e _{2g}
36	.000	1.843	2x5	a _g	e _{2g}
37	35.988	1.855	2x17b	a _g	e _{2g}
38	.956	1.887	11+16b+1	a _g	e _{2g}
39	.935	1.908	6a+2x10a	a _g	e _{2g}
40	.922	1.921	1+1	a _g	e _{2g}
41	.913	1.930	2x9b	a _g	a _{1g}
42	.878	1.965	2x12	a _g	a _{1g}
43 ⁽¹⁾	.851	1.992	?		
44	.785	2.058	2x11+1	a _g	a _{1g}
45 ⁽¹⁾	.747	2.096	?		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
46 ⁽³⁾	35.723	2.119	6a+2x10b 2x18b	a _g a _g	e _{2g} e _{2g}
47 ⁽⁶⁾	.664	2.179	6a+2x17a	a _g	e _{2g}
48 ⁽⁶⁾	.647	2.195	(Hg)?		
49	.614	2.229	6a+2x15	a _g	e _{2g}
50	.598	2.244	6a+2x16a+1 7b	a _g b _{1g}	e _{2g} e _{2g}
51	.577	2.266	6a+2x18a	a _g	e _{2g}
52	.561	2.281	2 ^(6')	a _g	a _{1g}
53	.547	2.296	6a+2x16b+1	a _g	e _{2g}
54 ⁽¹⁾	.512	2.330	(D ₃)?		
55 ⁽¹⁾	.498	2.345	?		
56	.458	2.385	10a+10b+1	b _{1g}	e _{2g}
57	.423	2.420	6a+2x5	a _g	e _{2g}
58	.403	2.440	6a+2x17b	a _g	e _{2g}
59	.365	2.478	2x3	a _g	a _{1g}
60	.341	2.502	6a+2x1	a _g	e _{2g}
61	.315	2.528	8a+1	a _g	e _{2g}
62	.264	2.579	10a+2x1	b _{2g}	e _{1g}
63	.205	2.638	6a+2x11+1	a _g	e _{2g}
64	.167	2.675	17a+17b+1	b _{1g}	e _{2g}
65	.125	2.718	6a+2x6a+1	a _g	e _{2g}
66 ⁽¹⁾	.093	2.750	6a+2x18b	a _g	e _{2g}
67	.068	2.774	6a+2x4+1	a _g	e _{2g}
68	.045	2.798	2x5+1	a _g	a _{1g}
69	.034	2.808	2x17b+1	a _g	e _{2g}
70	.023	2.819	2x19b	a _g	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{D}_{2\text{h}}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6\text{h}}}$
71	34.995	2.848	11+16b+2x1	a_g	e_{2g}
72	.976	2.867	6a+2x10a+2x1	a_g	e_{2g}
73	.965	2.877	6a+2	a_g	e_{2g}
74 ⁽¹⁾	.926	2.916	2x12+1	a_g	a_{1g}
75 ⁽¹⁾	.891	2.952	?		
76 ⁽¹⁾	.854	2.989	?		
77 ⁽¹⁾	.834	3.009	2x11+2x1	a_g	a_{1g}
78	.799	3.044	7a	a_g	e_{2g}
79	.767	3.076	6a+2x3	a_g	e_{2g}
80	.722	3.121	2x8b	a_g	a_{1g}
81	.701	3.141	6a+2x17a+1 2x8a	a_g a_g	e_{2g} a_{1g}
82	.678	3.165	6a+2x15+1	a_g	e_{2g}
83	.641	3.202	6a+2x16a+2x1	a_g	e_{2g}
84	.614	3.228	2x14 ⁽⁶⁾	a_g	a_{1g}
85	.594	3.248	6a+2x16b+2x1	a_g	e_{2g}
86	.560	3.282	6a+2x19a	a_g	e_{2g}
87	.501	3.342	10a+10b+2x1	b_{1g}	e_{2g}
88	.470	3.373	6a+2x5+1	a_g	e_{2g}
89	.456	3.387	6a+2x17b+1	a_g	e_{2g}
90	.429	3.414	6a+2x19b	a_g	e_{2g}
91	.414	3.428	2x3+1	a_g	a_{1g}
92	.387	3.456	6a+3x1	a_g	e_{2g}
93	.355	3.488	8a+2x1	a_g	e_{2g}
94 ⁽¹⁾	.320	3.523	10a+3x1	b_{2g}	e_{1g}
95 ⁽¹⁾	.300	3.543	?		

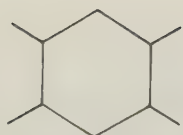
N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
96	34.253	3.589	6a+2x11+2x1	a_g	e_{2g}
97 ⁽¹⁾	.243	3.600	?		
98	.215	3.628	17a+17b+2x1	b_{1g}	e_{2g}
99	.201	3.642	6a+7a	a_g	e_{2g}
100	.143	3.700	6a+2x8b	a_g	e_{2g}
101	.115	3.728	6a+2x8a 6a+2x4+2x1	a_g a_g	e_{2g} e_{2g}
102	.088	3.754	2x17b+2x1	a_g	e_{2g}
103	.077	3.766	2x19b+1	a_g	e_{2g}
104	.040	3.803	6a+2x14	a_g	e_{2g}
105	.022	3.821	6a+2+1	a_g	a_{1g}
106	.004	3.839	1+3x1	a_g	a_{1g}
107	33.946	3.897	13+18a	a_g	e_{2g}
108	.836	4.007	7a+1	a_g	e_{2g}
109	.811	4.032	6a+2x3+1	a_g	e_{2g}
110	.769	4.074	2x8b+1	a_g	a_{1g}
111	.748	4.094	2x8a+1	a_g	a_{1g}
112	.733	4.110	6a+2x15+2x1	a_g	e_{2g}
113	.688	4.154	6a+2x16a+3x1	a_g	e_{2g}
114	.656	4.187	2x14+1	a_g	a_{1g}
115	.643	4.200	6a+2x16b+3x1	a_g	e_{2g}
116	.543	4.300	10a+10b+3x1	b_{1g}	e_{2g}
117	.516	4.327	6a+2x5+2x1	a_g	e_{2g}
118	.504	4.339	6a+2x17b+2x1	a_g	e_{2g}
119	.465	4.378	2x3+2x1	a_g	a_{1g}
120	.433	4.410	6a+4x1	a_g	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
121	33.398	4.445	8a+3x1	a_g	e_{2g}
122	.349	4.494	2x7b	a_g	e_{2g}
123	.293	4.549	2x20a 2x20b	a_g a_g	e_{2g} e_{2g}
124	.257	4.586	2x2	a_g	a_{1g}
125	.184	4.659	6a+2x8b+1	a_g	e_{2g}
126	.162	4.680	6a+2x8a+1 6a+2x4+3x1	a_g a_g	e_{2g} e_{2g}
127	.134	4.709	2x17b+3x1	a_g	e_{2g}
128	.064	4.778	6a+2+2x1	a_g	e_{2g}
129	32.886	4.957	7a+2x1	a_g	e_{2g}
130	.872	4.970	6a+2x3+2x1	a_g	e_{2g}
131	.802	5.041	2x8a+2x1	a_g	a_{1g}
132	.780	5.062	6a+2x15+3x1	a_g	e_{2g}
133	.700	5.142	2x14+2x1	a_g	a_{1g}
134	.681	5.162	6a+2x16b+4x1	a_g	e_{2g}
135	.480	5.363	6a+5x1	a_g	e_{2g}
136	.442	5.400	8a+4x1	a_g	e_{2g}
137	.179	5.663	2x17b+4x1	a_g	e_{2g}

Notes sur l'analyse de la fluorescence du 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4$

- (1) Bande très faible au seuil de détection.
- (2) Bande qui se détache difficilement du fond continu qui accompagne la transition principale (bande 4).
- (3) Plusieurs transitions, à des fréquences légèrement différentes sont superposées, ce qui explique la largeur de la bande.
- (4) Les niveaux 6a+1 et 8a sont en résonance de Fermi.

- (5) On observe la distribution "anormale" d'intensité caractéristique de progressions bâties sur certains modes de vibration hors le plan.
- (6) La mesure de ces bandes est rendue difficile par la superposition d'une raie du Hg.
- (6') La mesure est assez imprécise car la bande se présente comme un faible épaulement de la bande 51.
- (7) La spectaculaire augmentation d'intensité de la progression qui démarre en bande 51, peut seulement être expliquée par la superposition à ce niveau, d'une nouvelle transition ; la seule possible, à la fréquence de 3228 cm^{-1} est le second harmonique du mode 14. Il faut noter que dans ce spectre tous les modes sont actifs dans des combinaisons de la forme $2.X$ et aussi $6a+2.X$. Nous avons trouvé du plaisir à l'analyser !



XX. ANALYSE DU SPECTRE DE PHOSPHORESCENCE DU 2,3,5,6- $C_6H_2D_4$
(PLANCHE XII)

p- D_4 (D_{2h})

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
1	29.798	- 240	4' (Bande chaude)	b_{3g}	b_{2g}
2	.558	(0)	[0,0]	a_g	a_{1g}
3	.517	42	(D_3)		
4	28.980	578	6b (1)	b_{1g}	e_{2g}
5	.970	588			
6	.951	607	4	b_{3g}	b_{2g}
7	.940	618			
8	.909	649			
9	.896	663	10b (3)	b_{2g}	e_{1g}
10	.868	690	2x16a 16a+16b	a_g b_{1g}	e_{2g} e_{2g}
10'	.845	713			
11	.836	722			
12 (2)	.742	816	(D_5)		
13	.706	852	9a	a_g	e_{2g}
14	.694	864			
15 (2)	.672	886	(D_5)		
16	.648	910	5	b_{3g}	b_{2g}
17	.635	923			
18	.602	956	9b	b_{1g}	e_{2g}
19	.592	966			
20	.560	998	(D_3)		
21	.525	1.033	(D_2)?		
22'	.428	1.130	(D_3)		

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_0 - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{3h}}$
22	28.404	1.154	2x6a	a_g	e_{2g}
23	.389	1.169			
24"	.317	1.242	3	b_{1g}	a_{2g}
24'	.310	1.249	6b+10a	b_{3g}	b_{2g}
24	.299	1.259			
25'	.281	1.277	4+10a	b_{1g}	e_{2g}
25	.220	1.338	11+17a	a_g	e_{2g}
26	.192	1.366	(D ₅)?		
27	.040	1.518	6b+5	b_{3g}	e_{1g}
28	.023	1.535	6a+1 ⁽⁴⁾	a_g	e_{2g}
29	.001	1.557	8a ⁽⁴⁾	a_g	e_{2g}
30	27.987	1.572			
31	.951	1.608	(D ₃)		
32	.879	1.680	16a+16b+1 5+10b	b_{1g} a_g	e_{2g} e_{2g}
33 ⁽²⁾	.854	1.704	2x18a?	a_g	a_{1g}
34 ⁽²⁾	.836	1.722	2x9a	a_g	a_{1g}
35 ⁽²⁾	.800	1.758	(D ₃)?		
36	.775	1.783	5+9a	b_{3g}	e_{1g}
37	.747	1.811	9a+1	a_g	e_{2g}
38	.733	1.825			
39	.718	1.840	2x5	a_g	a_{1g}
40	.691	1.868	5+1	b_{3g}	b_{2g}
41	.677	1.881			
42	.644	1.914	9b+1	b_{1g}	e_{2g}
43	.630	1.928			

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_{\text{O}} - \nu$	Attribution	$\Gamma_{\text{D}_{2\text{h}}}$	$\Gamma_{\text{D}_{6\text{h}}}$
44 ⁽²⁾	27.473	2.085	(D ₃)		
45 ⁽²⁾	.444	2.114	(D ₃)		
46 ⁽²⁾	.423	2.136	2x6a+1	a _g	a _{1g}
47	.354	2.204	3+1	b _{1g}	a _{2g}
48	.340	2.219	6b+10a+1 8b+10a(5)	b _{3g} b _{3g}	b _{2g} b _{2g}
49	.325	2.233	11+17a+1	a _g	e _{2g}
50	.291	2.267	8a+2x16a	a _g	e _{2g}
51	.267	2.291	2	a _g	a _{1g}
52 ⁽²⁾	.249	2.309	(D ₃)		
53	.231	2.327	8a+2x16b	a _g	e _{2g}
54 ⁽²⁾	.210	2.348	(D ₃)		
55 ⁽²⁾	.171	2.387	10a+10b+1?	b _{1g}	e _{2g}
56 ⁽²⁾	.146	2.412	6a+2x5?	a _g	e _{2g}
57	.122	2.437	9a+8a	a _g	e _{2g}
58 ⁽²⁾	.095	2.464	2x3?	a _g	e _{2g}
59	.067	2.491	6a+2x1 8a+5(5)	a _g b _{3g}	e _{2g} e _{1g}
60	.042	2.516	8a+1	a _g	e _{2g}
61	.029	2.529			
62	26.986	2.572	(D ₃)		
63	.922	2.636	5+10b+1	b _{1g}	e _{2g}
64	.899	2.659	8a+2x11	a _g	e _{2g}
65	.875	2.683	2x9a+1	a _g	a _{1g}
66	.818	2.740	8a+2x6a	a _g	e _{2g}
67	.787	2.771	9a+2x1	a _g	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
68	26.773	2.786	8a+2x4	a_g	e_{2g}
69	.735	2.823	5+2x1	b_{3g}	b_{2g}
70	.721	2.837			
71	.684	2.874			
72	.673	2.885	8a+2x10a	a_g	e_{2g}
73 ⁽²⁾	.632	2.926	2x12+1?	a_g	a_{1g}
74 ⁽²⁾	.613	2.945	(D ₃)?		
75 ⁽²⁾	.553	3.005	?		
76 ⁽²⁾	.529	3.029	6a+9a+8a	a_g	e_{2g}
77	.506	3.052	7a	a_g	e_{2g}
78	.473	3.086	8a+2x10b 6a+8a+5	a_g b_{3g}	e_{2g} b_{2g}
79	.444	3.115	8a+8b	b_{1g}	e_{2g}
80	.422	3.136	8a+2x17a 2x8a	a_g a_g	e_{2g} e_{2g}
81	.394	3.164	3+2x1	b_{1g}	a_{2g}
82	.381	3.177	8b+10a+1	b_{3g}	b_{2g}
83	.367	3.191	11+17a+2x1 8a+2x15	a_g a_g	e_{2g} e_{2g}
84	.331	3.227	2x14	a_g	a_{1g}
85	.300	3.258	8b+2x9a ⁽⁶⁾	b_{1g}	e_{2g}
86	.285	3.273			
87	.268	3.290			
88 ⁽²⁾	.230	3.329	?		
89 ⁽²⁾	.201	3.357	8a+2x6a+4	b_{3g}	b_{2g}
90	.167	3.391	8b+9a+9b	a_g	e_{2g}
91	.159	3.399	8a+9a+9b	b_{1g}	e_{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
92	26.107	3.451	6a+3x1 8a+5+1	a _g b _{3g}	e _{2g} e _{1g}
93	.077	3.481	8a+2x1	a _g	e _{2g}
94	.069	3.489			
95	.025	3.533	(D ₃)		
96 ⁽²⁾	.002	3.556	?		
97	25.982	3.576	5+10b+2x1	b _{1g}	e _{2g}
98	.955	3.603	8a+2x11+1	a _g	e _{2g}
99	.935	3.623	2x9a+2x1	a _g	a _{1g}
100 ⁽²⁾	.902	3.656	8a+2x6a+5	b _{3g}	b _{2g}
101	.866	3.692	8a+2x6a+1	a _g	e _{2g}
102	.831	3.728	6a+2x8a	a _g	e _{2g}
103	.809	3.749	8a+2x4+1	a _g	e _{2g}
104	.773	3.785	5+3x1	b _{3g}	b _{2g}
105	.750	3.808	7a+10b	b _{3g}	b _{2g}
106	.725	3.833	9b+3x1	b _{1g}	e _{2g}
107	.712	3.846	8a+2x10a	a _g	e _{2g}
108 ⁽²⁾	.670	3.888	2x12+2x1	a _g	a _{1g}
109 ⁽²⁾	.618	3.940	9a+2x8b?	a _g	e _{2g}
110	.592	3.966	9a+8a+8b	b _{1g}	e _{2g}
111	.576	3.982			
111'	.563	3.995	9a+2x8a	a _g	e _{2g}
112	.525	4.033	5+2x8b	b _{3g}	b _{2g}
113	.505	4.053	5+2x8a	b _{3g}	b _{2g}
114	.488	4.070	9b+2x8b	b _{1g}	e _{2g}
115	.461	4.097	9b+2x8a 2x8a+1	b _{1g}	e _{2g}

N	$\nu(\text{cm}^{-1})$	$\nu_o - \nu$	Attribution	$\Gamma_{D_{2h}}$	$\Gamma_{D_{6h}}$
116	25.445	4.113	3+3x1	b_{1g}	a_{2g}
117	.424	4.134	8b+10a+2x1	b_{3g}	b_{2g}
118 ⁽²⁾	.361	4.198	8b+2x9a+1	b_{1g}	e_{2g}
119	.314	4.244	8a+2x9a+1	a_g	e_{2g}
120 ⁽²⁾	.268	4.290	?		
121	.239	4.319	8b+9a+9b+5	b_{3g}	b_{2g}
122	.210	4.348	8b+9a+9b+1	a_g	e_{2g}
123	.195	4.363	8a+9a+9b+1	b_{1g}	e_{2g}
124	.157	4.401	8a+5+2x1	b_{3g}	e_{1g}
125	.121	4.437	8a+3x1	a_g	e_{2g}
126 ⁽²⁾	.053	4.505	?		
127	24.979	4.579	6a+7a+1	a_g	e_{2g}
128	.952	4.606	8a+7a	a_g	e_{2g}
129	.919	4.639	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Combinaisons} \\ \text{multiples} \\ \text{des modes} \\ 6a, 6b, 8a, 9a \\ 1, \text{ et } 5, \\ \text{en r\'esonance} \end{array} \right\}$		
130	.905	4.653		a_g	e_{2g}
131	.886	4.672		b_{1g}	e_{2g}
132	.851	4.707		b_{3g}	b_{2g}

Notes sur l'analyse de la phosphorescence du 2,3,5,6- $\text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4$

- (1) Toutes les bandes sont d\'edoubl\'ees, avec un \\'ecartement d'environ 12 cm^{-1} entre les deux composantes. Ce ph\'enom\`ene a \\'et\'e aussi observ\'e dans le spectre de phosphorescence du p-D, compos\'e qui a la m\^eme sym\'etrie mol\'eculaire. Tout comme dans ce dernier, dans le p-D<sub>4</sub> le ph\'enom\`ene n'est pas observ\'e en fluorescence.
- (2) Bande tr\`es faible \`a la limite de la d\'et\'ection.
- (3) La sym\'etrie vibrationnelle b_{2g} est interdite dans ce spectre par les r\`egles de s\'election ; cependant nous pensons qu'elle est ici pr\'esente par effet de matrice (il pourrait s'agir aussi d'une impuret\'e isotopique non identifi\'ee).

- (4) En résonance de Fermi.
- (5) Attribution justifiée par le critère de distribution d'intensité parmi les membres d'une progression.
- (6) Le dédoublement (voir note 1) expliquerait la différence entre les fréquences des bandes 85, 86 et 87 et les fréquences calculées des combinaisons.
- (7) A partir de la bande 132 la superposition de plusieurs raies d'émission de la lampe rend les mesures très incertaines.

10.- COMMENTAIRES AUX ANALYSES XIX ET XX

Les transitions dans le $p-D_4$ sont gouvernées par les mêmes règles de sélection que l'on a déjà vues dans le $p-D_2$ (voir sect.7.1). Les analyses XIX et XX confirment les traits fondamentaux observés dans les autres analyses, concernant l'effet isotopique différentiel en F et P, la forme et l'activité des combinaisons et l'activité des fréquences fondamentales.

Cependant les spectres de phosphorescence des deux dérivés para-deutériés présentent le phénomène du dédoublement de toutes les bandes, ce qui les différencie des autres dérivés, où ce phénomène n'est pas observé dans la limite de résolution de notre spectrographe ($\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ dans la région de 3400 Å pour tous les dérivés, sauf pour D_0 et D_6 où la résolution est meilleure que $0,4 \text{ cm}^{-1}$).

Ce phénomène a été aussi observé par Nieman⁽²²⁾. Cet auteur a étudié une série de dérivés deutériés du benzène dans une matrice de C_6D_6 à la température de l'hélium liquide avec un spectrographe à grande résolution. Voici, en résumé, les principaux résultats expérimentaux, que l'on peut tirer de son rapport :

1) Les dérivés à symétrie moléculaire D_{6h} et D_{3h} ne présentent pas de dédoublement de bandes en P.

2) Les dérivés à symétrie C_{2v} et D_{2h} montrent deux composantes séparées d'environ 7 cm^{-1} dans les premiers et de 13 cm^{-1} , dans les seconds. Les rapports des intensités des deux composantes varient d'un composé à l'autre : pour le $1,4-C_6H_4D_2$, il est d'environ $1/4$ en faveur de la composante "rouge" (chez nous il est difficile de préciser à cause de la faible résolution, mais on peut dire que dans le $p-D_4$ les deux composantes ont à peu près la même intensité, et dans le $p-D_2$, celle de plus grande énergie est certainement plus faible).

3) Dans les composés asymétriques l'éclatement se fait en trois composantes.

4) Qualitativement le même dédoublement est trouvé en absorption, mais la séparation des composantes est environ huit fois plus faible qu'en phosphorescence.

5) En fluorescence aucun dédoublement n'est observé (dans une limite inférieure à 2 cm^{-1}).

6) Les mêmes composés, en solution dans des matrices de gaz rares ne présentent pas d'éclatement apparent.

Pour la discussion qui va suivre nous pouvons ajouter encore un autre point, qui sort de nos propres résultats.

7) En solution dans le cyclohexane à 77°K seulement les para-dérivés montrent l'éclatement en phosphorescence.

Nieman, après une longue et savante discussion des six premiers points ci-dessus mentionnés conclut que l'état triplet du benzène n'a pas la symétrie hexagonale, car on peut facilement montrer que sur un cycle non hexagonal on peut placer, par exemple, un atome de deutérium en deux positions non équivalentes ; il écarte la possibilité que l'éclatement puisse venir de plusieurs orientations non équivalentes de la molécule dans la matrice... "The main reason we do not believe that extrinsic effects of this particular type (orientational) contribute a measurable amount to the phosphorescence splittings is that no such splittings have yet been observed in the fluorescence spectrum, and through they are expected their magnitude must be smaller than the 2 cm^{-1} low-resolution linewidth. The smallness of the splitting in fluorescence implies that vibrational orientational splittings in the ground and excited electronic states must be the same. Of course, one could say that there is some kind of cancellation effect in the singlet but not in the triplet". Cependant que quelques paragraphes plus haut il vient de dire : ... "The $^1B_{2u} + ^1A_{1g}$ absorption spectra, in so far as they have been studied, show splittings of a nature qualitatively similar to those in the phosphorescence spectra..."

Pour incroyable que celà puisse paraître, ces deux propositions se trouvent côte à côte dans la même publication ! Nous pourrions faire les remarques suivantes :

Primo. L'absorption et la fluorescence sont deux processus symétriques, du point de vue des propriétés intrinsèques de la molécule ; les mêmes états électroniques entrent en jeu, aussi bien dans l'un que dans l'autre, et s'il n'y a pas de "cancellation" dans l'un il ne peut pas y en avoir non plus dans l'autre !

Secundo. Monsieur Nieman est en train de comparer trois processus incomparables, car il oublie un facteur primordial qui les différencie : la cinétique. En effet, a) en absorption le système entre en interaction avec le rayonnement électromagnétique (un continuum d'énergie) et des fréquences vont être absorbées en fonction de la concentration de chaque espèce et des probabilités de transition. On peut supposer que ces probabilités sont très voisines pour les deux espèces responsables des deux bandes observées (sans faire des

hypothèses sur leur nature : même espèce en deux "sites d'orientation" non équivalents de la matrice, ou deux espèces moléculaires légèrement différentes par substitution isotopique en deux positions non équivalentes sur un cycle non hexagonal), alors le rapport de leurs intensités doit être proportionnel au rapport des concentrations des deux espèces dans la solution ;

b) en fluorescence, le système est excité par un rayonnement plus ou moins monochromatique dans un niveau en général au dessus de $v = 0$, par exemple avec λ 2537 Å dans le cas des benzènes ; il s'ensuit un processus de relaxation vibrationnelle jusqu'au niveau $v = 0$ (on est à 4,3°K) ; après, les diagrammes classiques de Lewis et Kasha nous montrent que plusieurs processus non radiatifs sont en compétition avec l'émission de la fluorescence, dont le rendement quantique dépend des constantes de vitesses de tous ces processus ;

c) pour avoir la phosphorescence, il faut attendre que le système soit excité dans ses états singulets, que plusieurs processus de transfert d'énergie intramoléculaire et de désactivation non radiative ait eu lieu avant de se retrouver au niveau $v = 0$ de l'état phosphorescent, etc.

Tercio. Le "déplacement diélectrique" (voir Chap.II et IV, 1^{ère} partie) est normalement différent pour chaque transition électronique, dépendant de l'environnement. Mais il doit être nécessairement le même en absorption et en fluorescence.

A priori donc un rapport d'intensité des deux composantes différent pour chacune des trois transitions A, F et P ne peut pas nous renseigner directement sur les propriétés intrinsèques de l'édifice moléculaire car la matrice (ou milieu environnant) joue un rôle primordial, surtout du point de vue "historique". Un écartement différent en F et P, non plus.

Mais l'analyse même superficielle de sept points ci-dessus mentionnés nous oblige à arriver à une conclusion diamétralement opposée à celle de N man : c'est un effet de matrice ; le fait que le dédoublement est présent en A et absent en F, aurait servi à le prouver, à lui tout seul. Nous pensons donc que l'hypothèse d'un "éclatement orientationnel" est beaucoup plus conséquent avec les faits expérimentaux. Dans la littérature on trouve des rapports (un dont l'un des auteurs est précisément Monsieur Nieman⁽²³⁾!!), montrant que la durée de vie de phosphorescence est très sensible aux effets du milieu environnant. En référence 23, il est montré expérimentalement que la durée de vie de l'état phosphorescent du benzène est beaucoup plus grande dans une matrice de cyclohexane dans la forme HTT que dans la forme BT (voir note 1 sur l'analyse de la phosphorescence du S-D₃).

Passons maintenant à notre problème d'attribution de fréquences. Les règles de sélection très strictes dans le groupe D_{2h} interdisent l'activité

des modes autres que ceux qui corrèlent avec a_{2g} , e_{1g} , b_{2g} et e_{2g} en D_{6h} . Cependant en fluorescence tous les 30 modes sont actifs dans des combinaisons du type $2.X$ et $6a+2.X$. Un cas intéressant est celui du mode 14 ; l'analyse de ce spectre (voir notes en fluorescence) renforce encore davantage notre conviction concernant l'existence dans le benzène d'une fréquence fondamentale dans la région de 1600 cm^{-1} .

Les rapports isotopiques de R-T pour le couple p-D₄/D₆ (valeur harmonique entre parenthèses)

$$\text{Classe } A_g : \frac{A_g}{A_{1g} \cdot E_{2g}} \quad (1.414)$$

$$\frac{960 \times 2293 \times 586 \times 3044 \times 1566 \times 864}{944 \times 2293 \times 580 \times 2265 \times 1553 \times 860} = 1.399$$

$$\text{Classe } A_u : \frac{A_u}{E_{2u}} \quad (1.000)$$

$$\frac{351 \times 789}{351 \times 789} = 1.000$$

$$\text{Classe } B_{1g} : \frac{B_{1g}}{A_{2g} \cdot E_{2g}} \quad (1.372)$$

$$\frac{1241 \times 588 \times 2250 \times 1555 \times 966}{1037 \times 580 \times 2265 \times 1553 \times 860} = 1.367$$

$$\text{Classe } B_{2g} : \frac{B_{2g}}{E_{1g}} \quad (1.000)$$

$$\frac{662}{661} = 1.001$$

$$\text{Classe } B_{3g} : \frac{B_{3g}}{B_{2g} \cdot E_{1g}} \quad (1.329)$$

$$\frac{615 \times 925 \times 765}{600 \times 827 \times 661} = 1.327$$

$$\text{Classe } B_{1u} : \frac{B_{1u}}{A_{2u} \cdot E_{2u}} \quad (1.396)$$

$$\frac{545 \times 382 \times 927}{499 \times 351 \times 789} = 1.396$$

$$\text{Classe } B_{2u} : \frac{B_{2u}}{B_{1u} \cdot E_{1u}} \quad (1.396)$$

$$\frac{980 \times 3047 \times 834 \times 1344 \times 2276}{967 \times 2283 \times 813 \times 1336 \times 2275} = 1.396$$

$$\text{Classe } B_{3u} : \frac{B_{3u}}{B_{2u} \cdot E_{1u}} \quad (1.396)$$

$$\frac{1612 \times 818 \times 1057 \times 1406 \times 2278}{1571 \times 825 \times 813 \times 1336 \times 2275} = 1.394$$

Tableau XI - Les fréquences fondamentales du 2,3,5,6-C₆H₂D₄

Classe	N°	ν_I	ν_{II}
a _g	1	960	961
a _g	2	2.293	3.062
b _{1g}	3	1.241	1.254
b _{3g}	4	615	616
b _{3g}	5	925	920
a _g	6a	586	579
b _{1g}	6b	588	600
a _g	7a	3.044	2.285
b _{1g}	7b	2.250	2.267
a _g	8a	1.566	1.553
b _{1g}	8b	1.555	1.583
a _g	9a	864	868
b _{1g}	9b	966	969
b _{2g}	10a	662	663
b _{3g}	10b	765	771
b _{1u}	11	545	546
b _{2u}	12	980	984
b _{2u}	13	3.050	2.275
b _{3u}	14	1.614	1.284
b _{3u}	15	820	819
a _u	16a	351	351
b _{1u}	16b	385	380
a _u	17a	789	789
b _{1u}	17b	927	926
b _{2u}	18a	839	812
b _{3u}	18b	1.060	1.065
b _{2u}	19a	1.347	1.330
b _{3u}	19b	1.410	1.444
b _{2u}	20a	2.280	3.047
b _{3u}	20b	2.280	2.276

ν_I : ce travail

ν_{II} : Brodersen et Langseth

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.K.INGOLD et coll., J.Chem.Soc., 1948, 427, 440
 - (2) S.LEACH, J.Chim.Phys., 51, 556 (1954)
 - (2') S.LEACH, J.Chim.Phys., 52, 12 (1955)
 - (3) J.D.SPANGLER, N.G.KILMER, J.Chem.Phys., 48, 698 (1968)
 - (4) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, J.Chim.Phys., 61, 1636 (1964)
 - (5) R.LOPEZ-DELGADO (en préparation)
 - (6) C.S.PARMENTER, 20^{ème} Réunion de la Société de Chimie Physique, Thiais, (1969)
 - (7) A.C.ALBRECHT, J.Chem.Phys., 33, 169 (1960)
 - (8) H.SPONER, Y.KANDA, A.BLACKWELL, Spectrochim.Acta, 16, 1135 (1960)
 - (9) J.H.VAN DER WAALS, A.M.D.BERGHUIS, M.S.DE GROOT, Mol.Phys., 13, 301 (1967)
 - (10) G.C.NIEMAN, J.Chem.Phys., 50, 1674 (1969)
 - (11) P.G.RUSSELL, A.C.ALBRECHT, J.Chem.Phys., 41, 2536 (1964)
 - (12) A.C.ALBRECHT, J.Chem.Phys., 38, 354 (1963)
 - (13) A.R.GEE, G.W.ROBINSON, J.Chem.Phys., 46, 4847 (1967)
 - (14) F.M.GARFORTH, C.K.INGOLD, J.Chem.Soc., 1948, 427
 - (15) S.BRODERSEN, A.LANGSETH, Mat.Fys.Skra.Dan.Selsk., 1, n°1(1956)
 - (16) F.M.GARFORTH, C.K.INGOLD, H.G.POOLE, J.Chem.Soc., 1948, 406
 - (17) F.M.GARFORTH, C.K.INGOLD, J.Chem.Soc., 1948, 483
 - (18) G.C.NIEMAN, J.Chem.Phys., 50, 1660 (1969)
 - (19) S.BRODERSEN, A.LANGSETH, Mat.Fys.Skr.Dan.Vid.Selsk., 1, n°7 (1959)
 - (20) C.R.BAILEY, R.R.GORDON, J.B.HALE, N.HERZFELD, C.K.INGOLD, H.G.POOLE, J.Chem.Soc., 1946, 299
 - (21) C.K.INGOLD et coll., J.Chem.Soc., 1948, 456.
 - (22) G.C.NIEMAN, D.S.TINTI, J.Chem.Phys., 46, 1432 (1967)
 - (23) G.F.HATCH, M.D.ERLITZ, G.C.NIEMAN, J.Chem.Phys., 49, 3723 (1968)
-

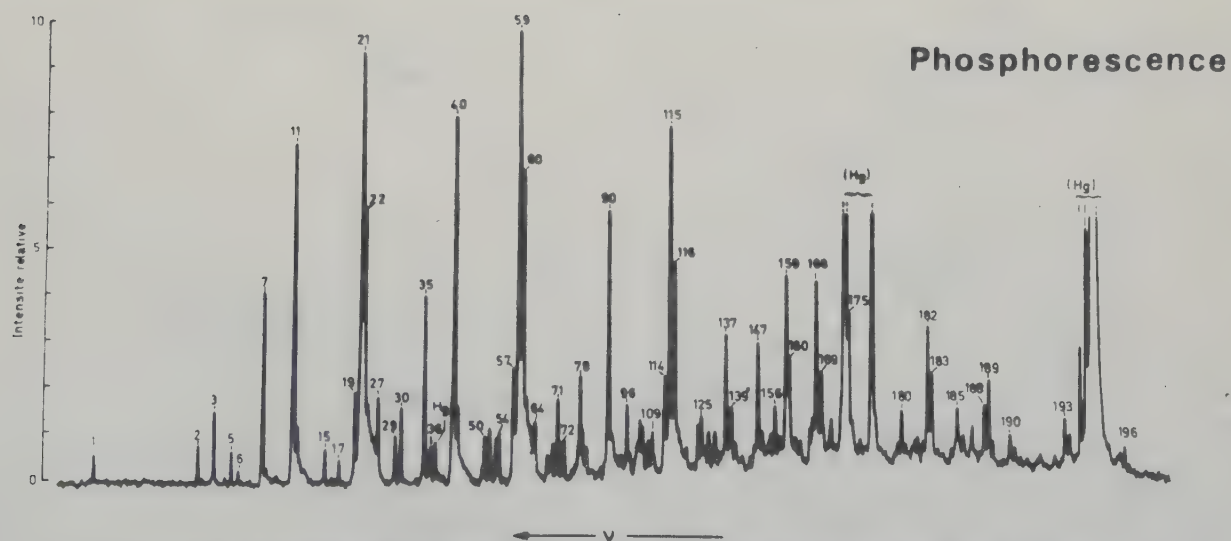
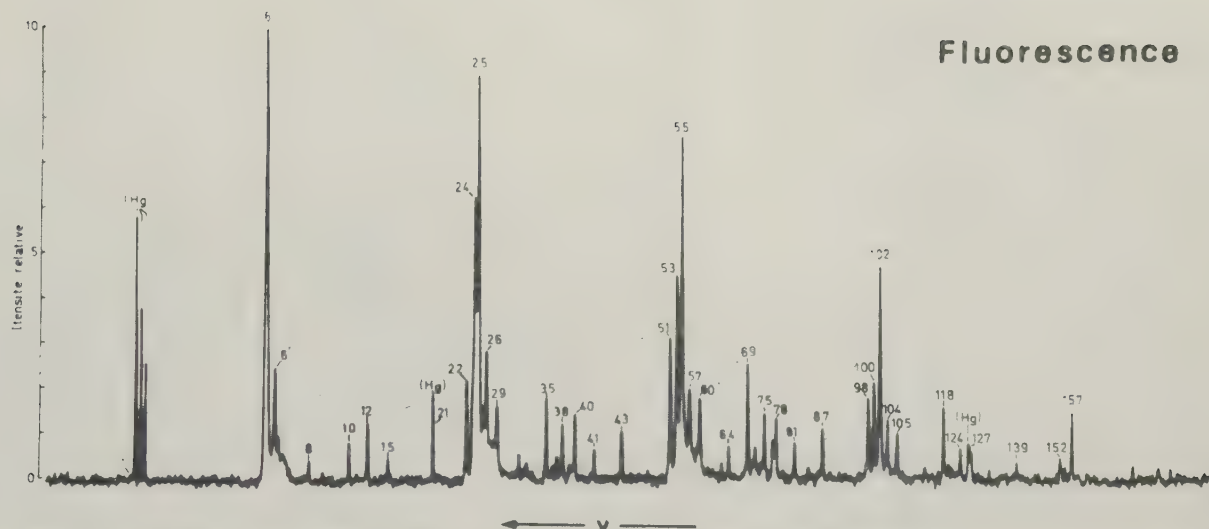
FLUORESCENCE



PHOSPHORESCENCE



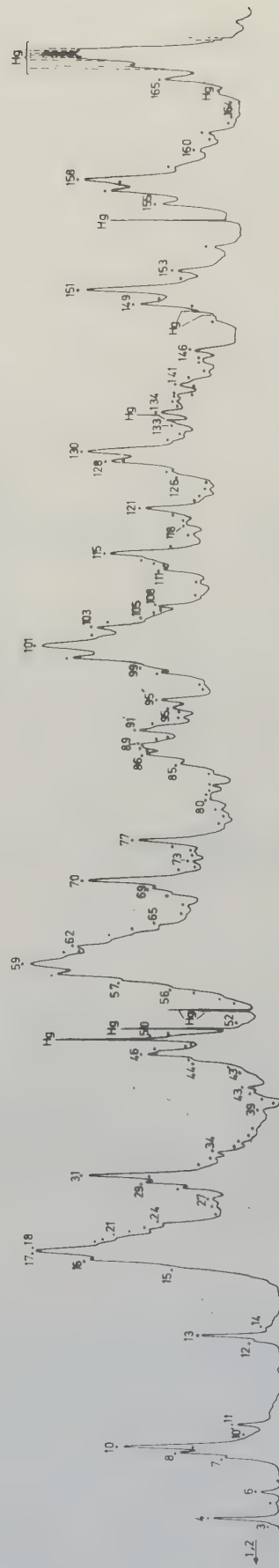
~ II ~



FLUORESCENCE

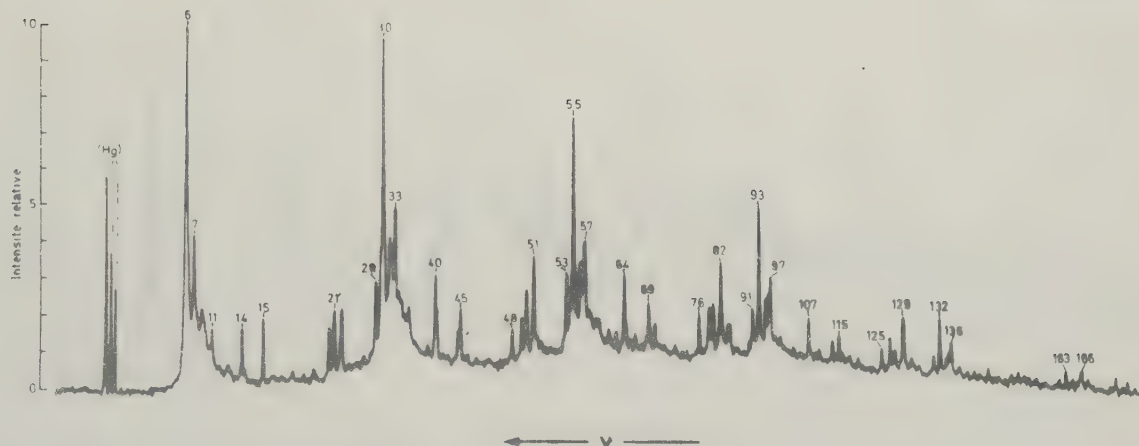


PHOSPHORESCENCE

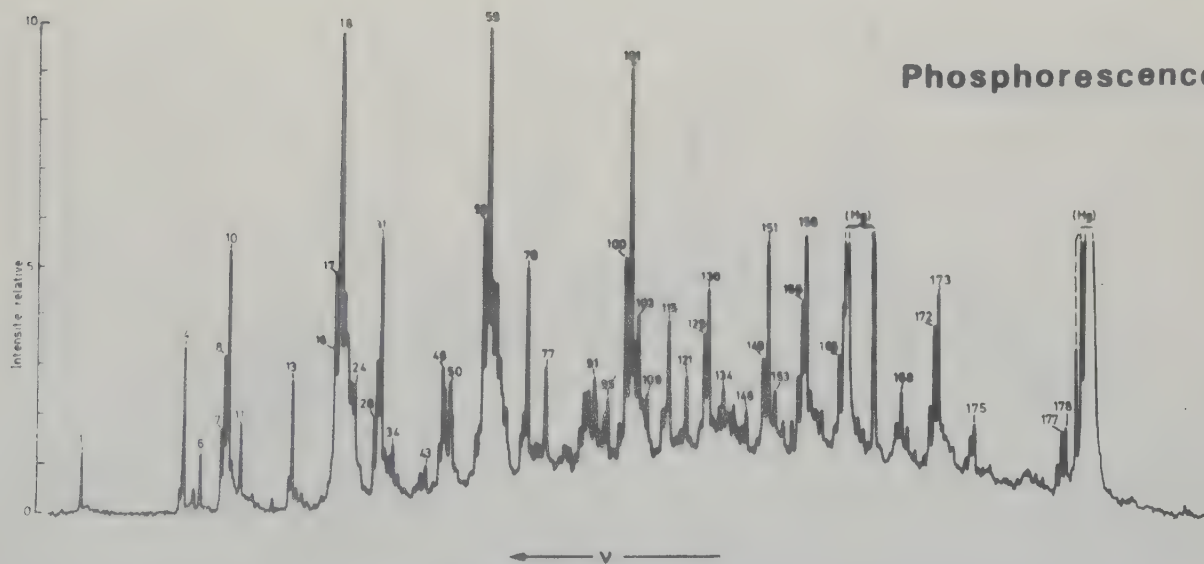


~IV~

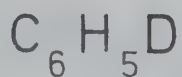
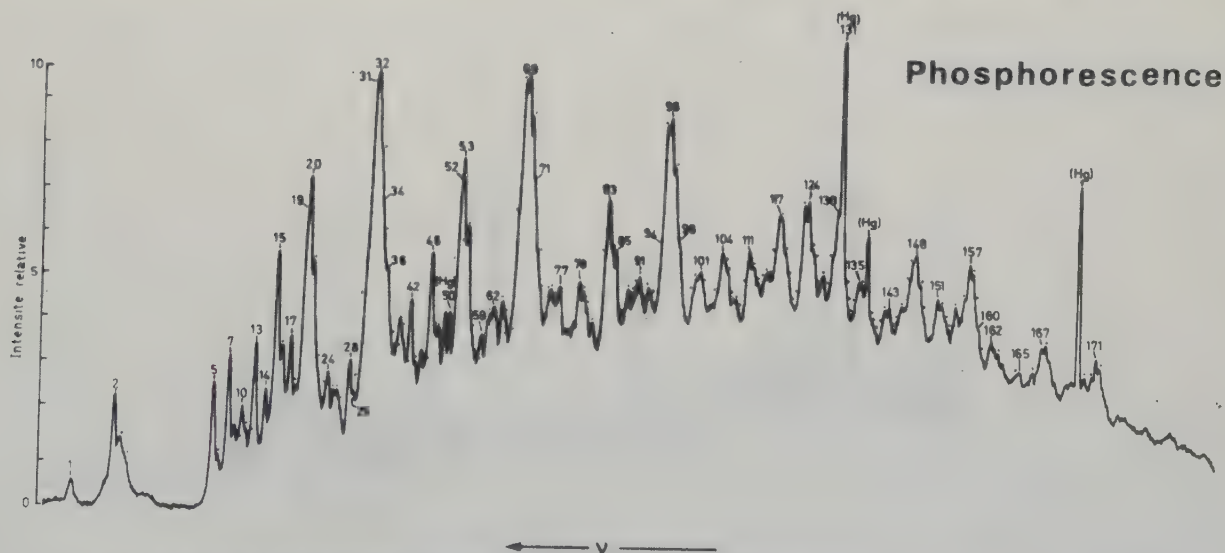
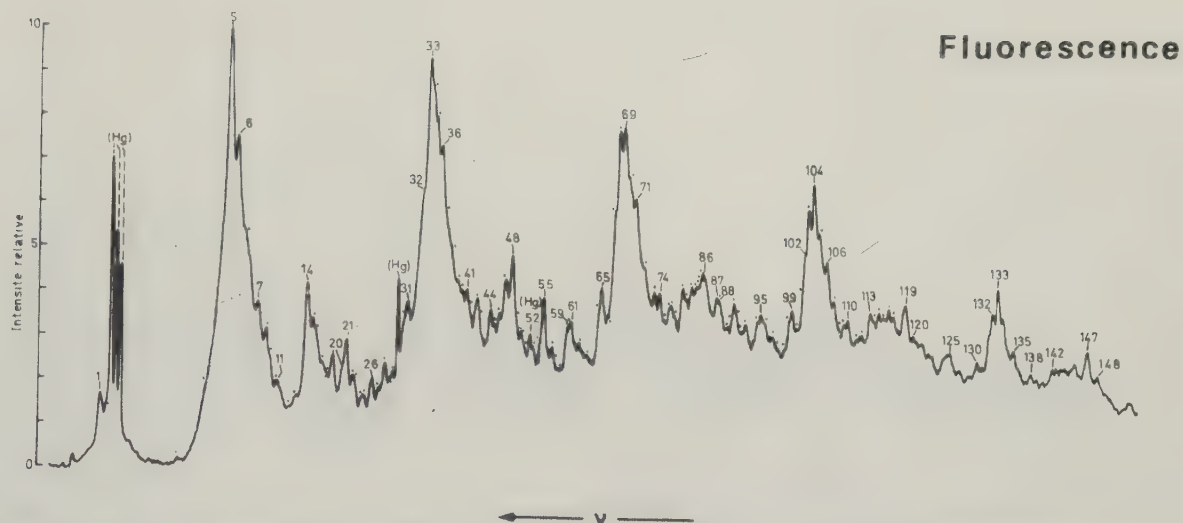
Fluorescence



Phosphorescence

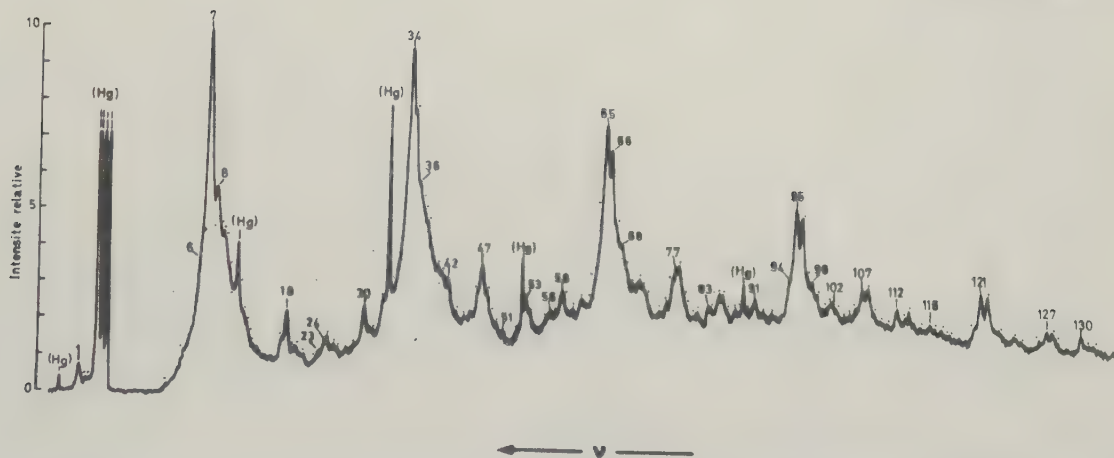


~V~

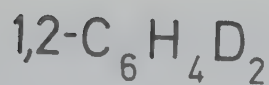
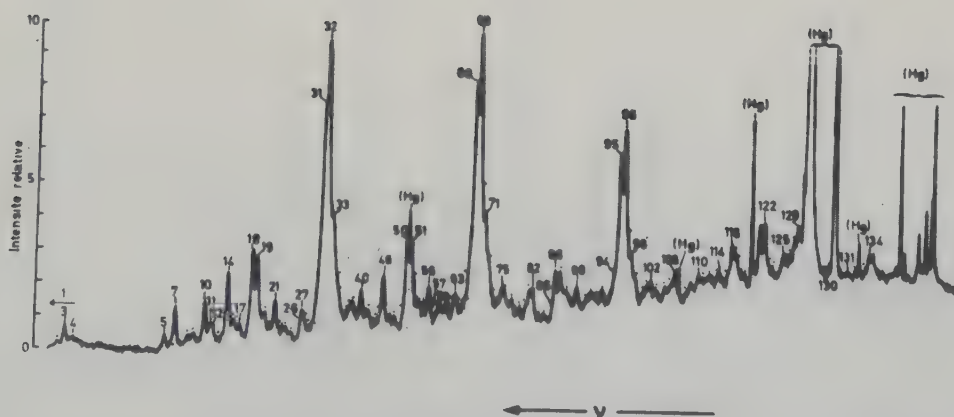


~VI~

Fluorescence

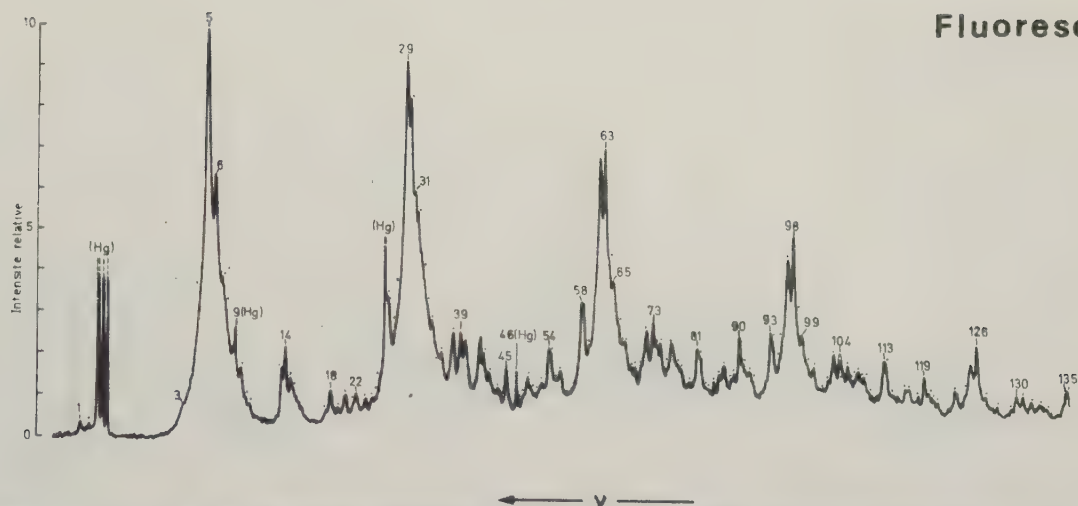


Phosphorescence

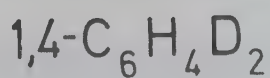
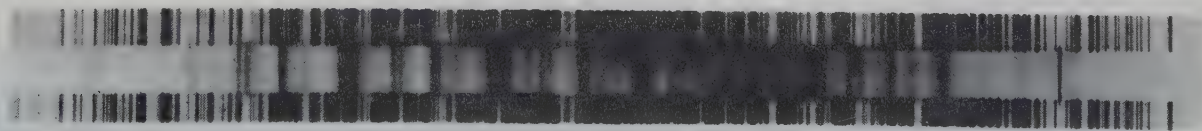
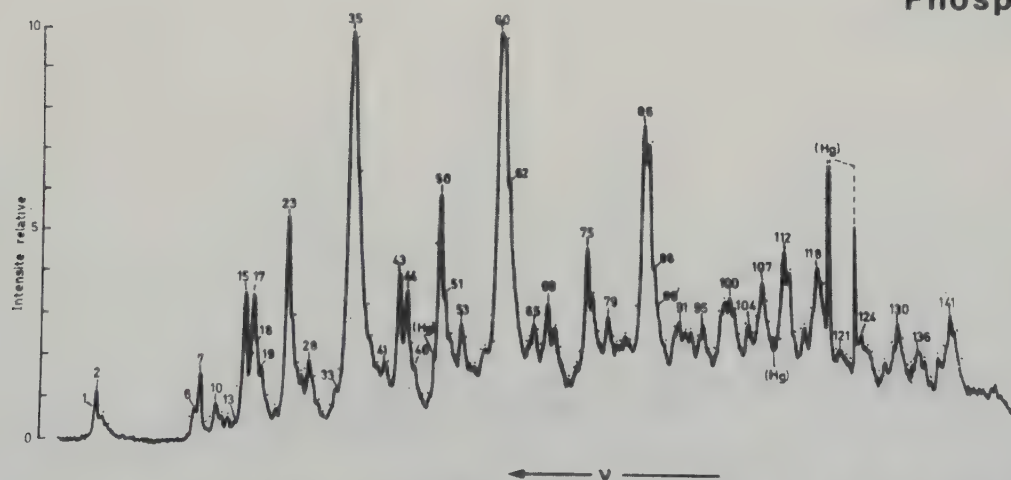


~VII~

Fluorescence

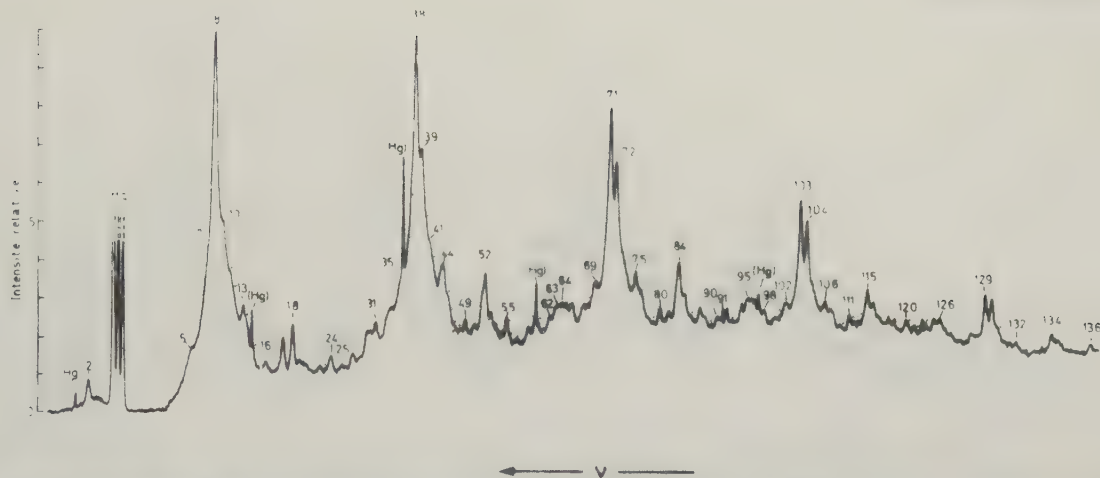


Phosphorescence

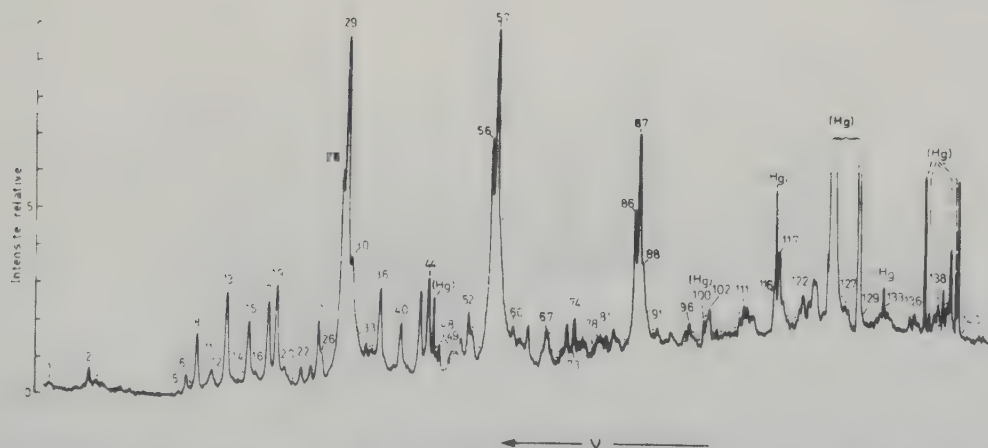


~ VIII ~

Fluorescence

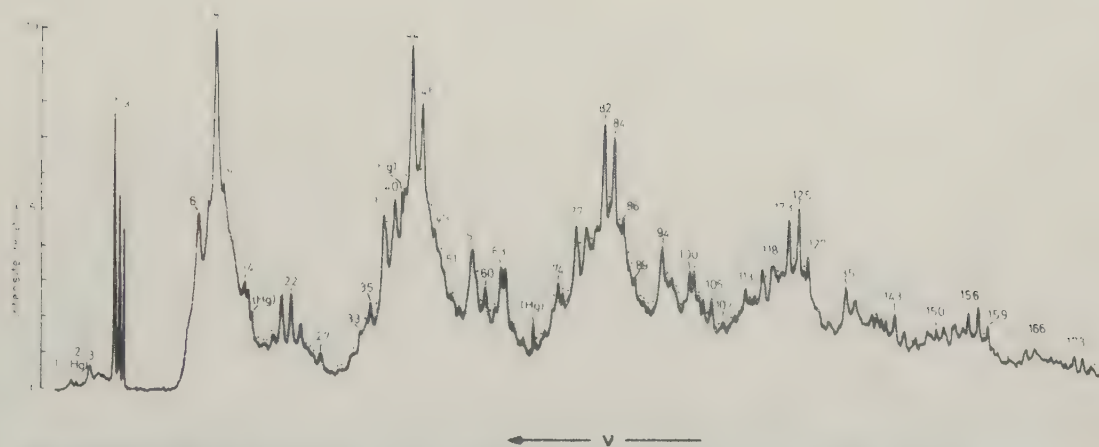


Phosphorescence

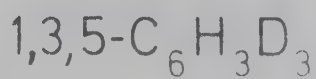
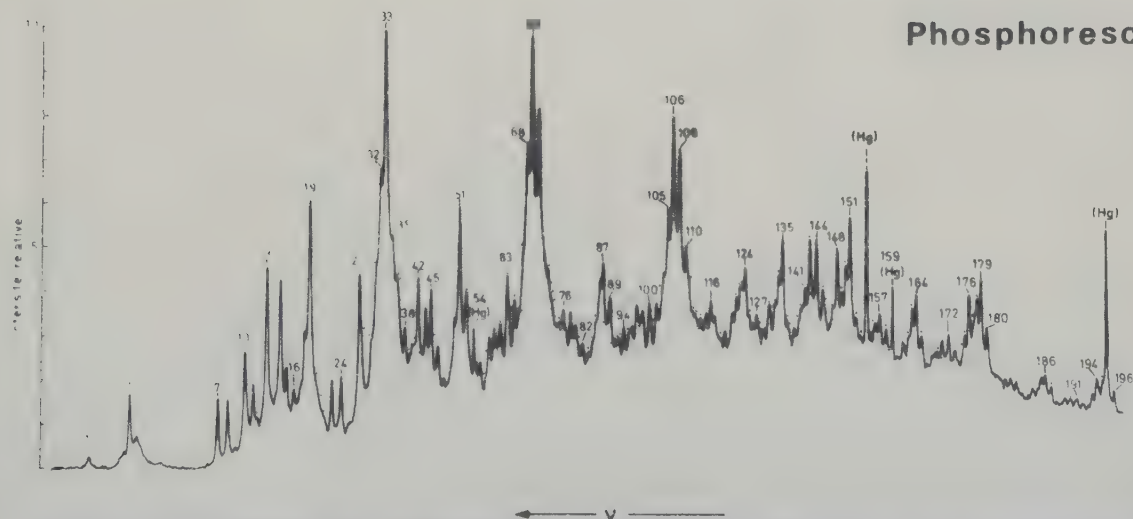


~IX~

Fluorescence

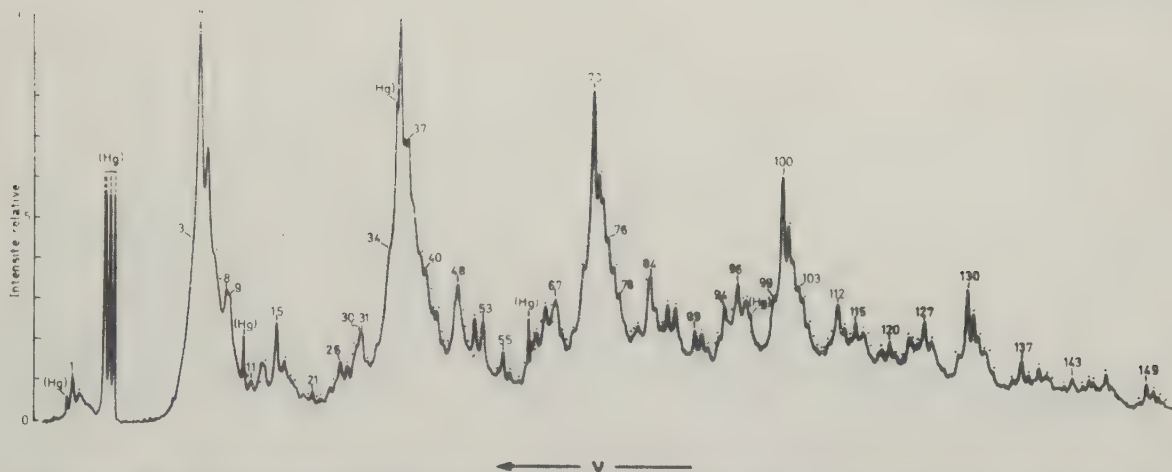


Phosphorescence

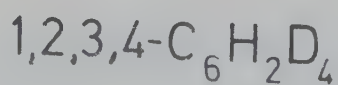
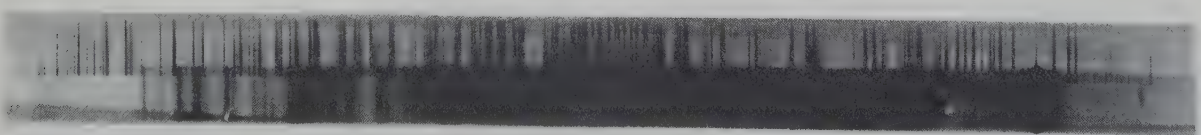
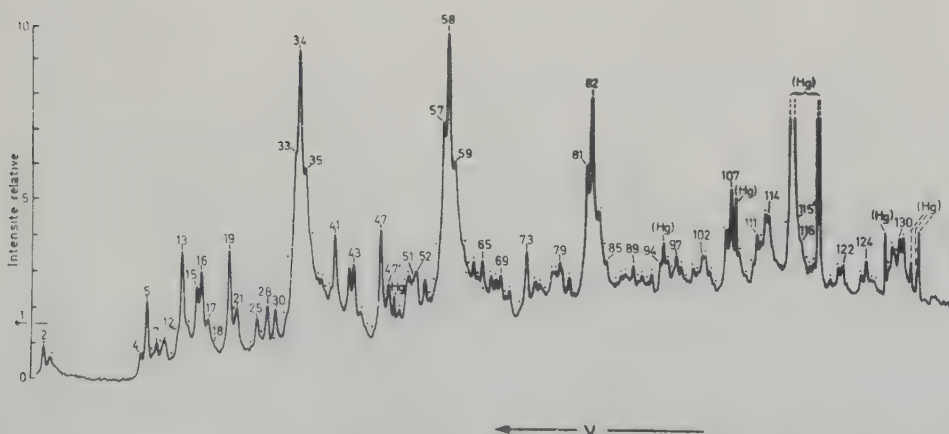


X

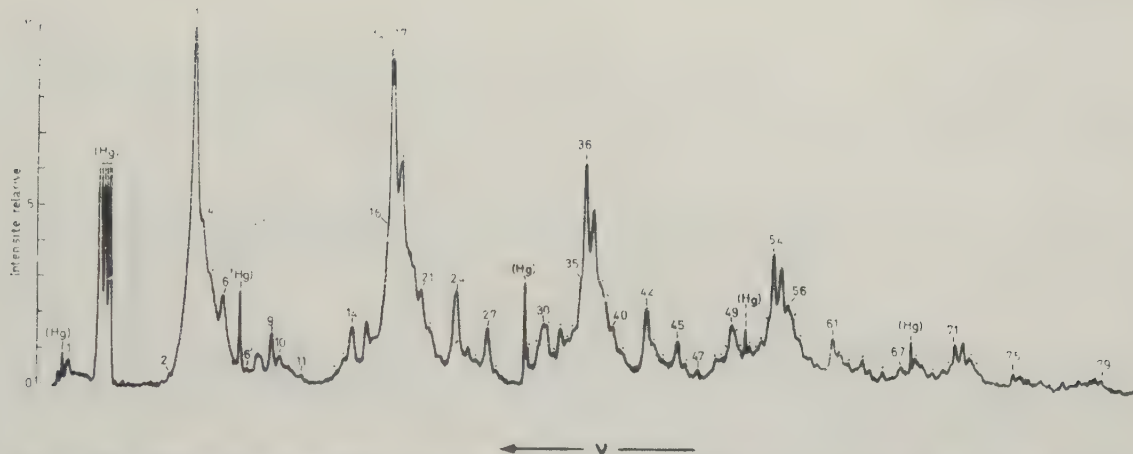
Fluorescence



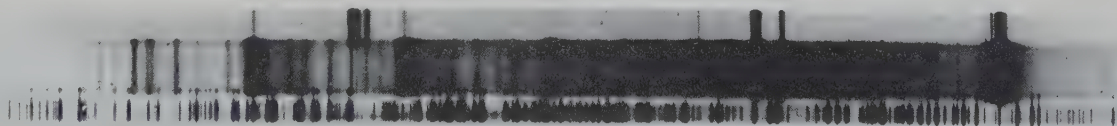
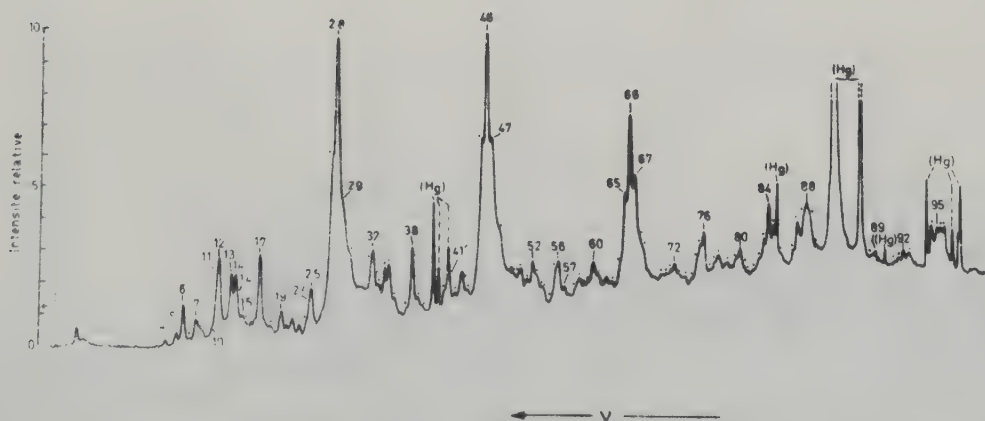
Phosphorescence



Fluorescence

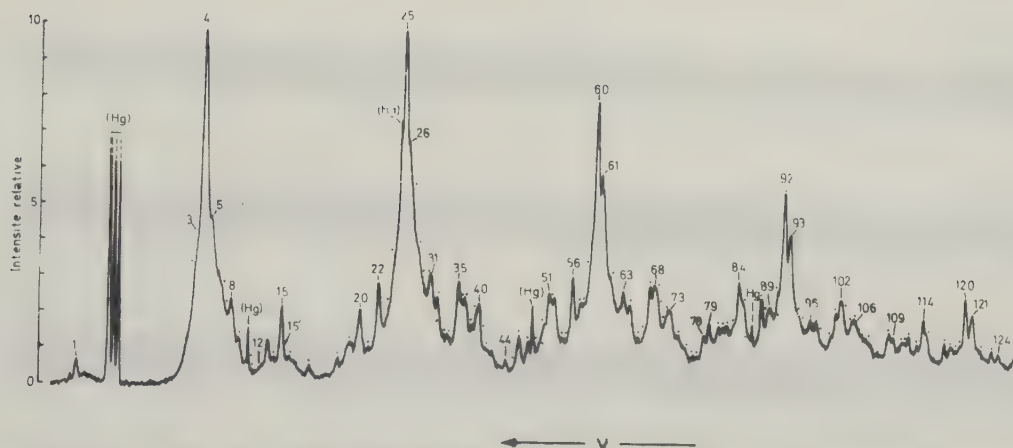


Phosphorescence

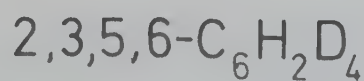
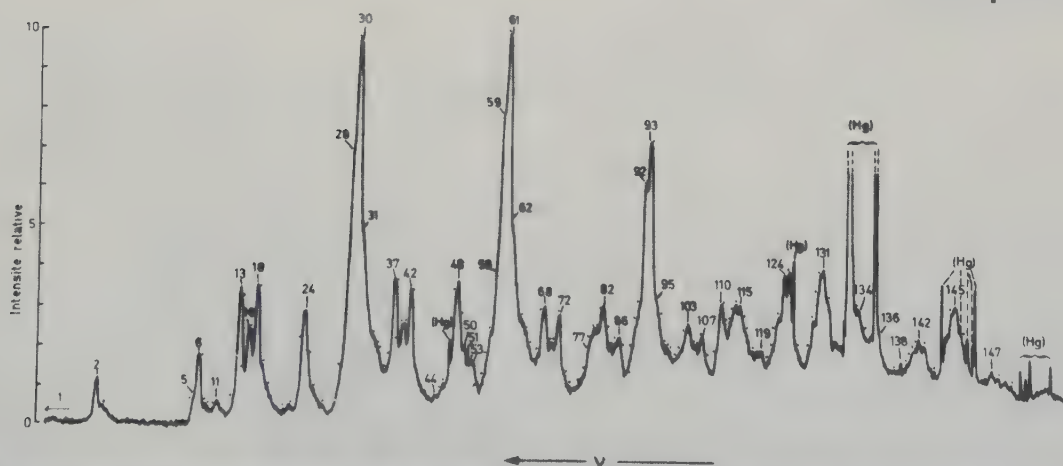


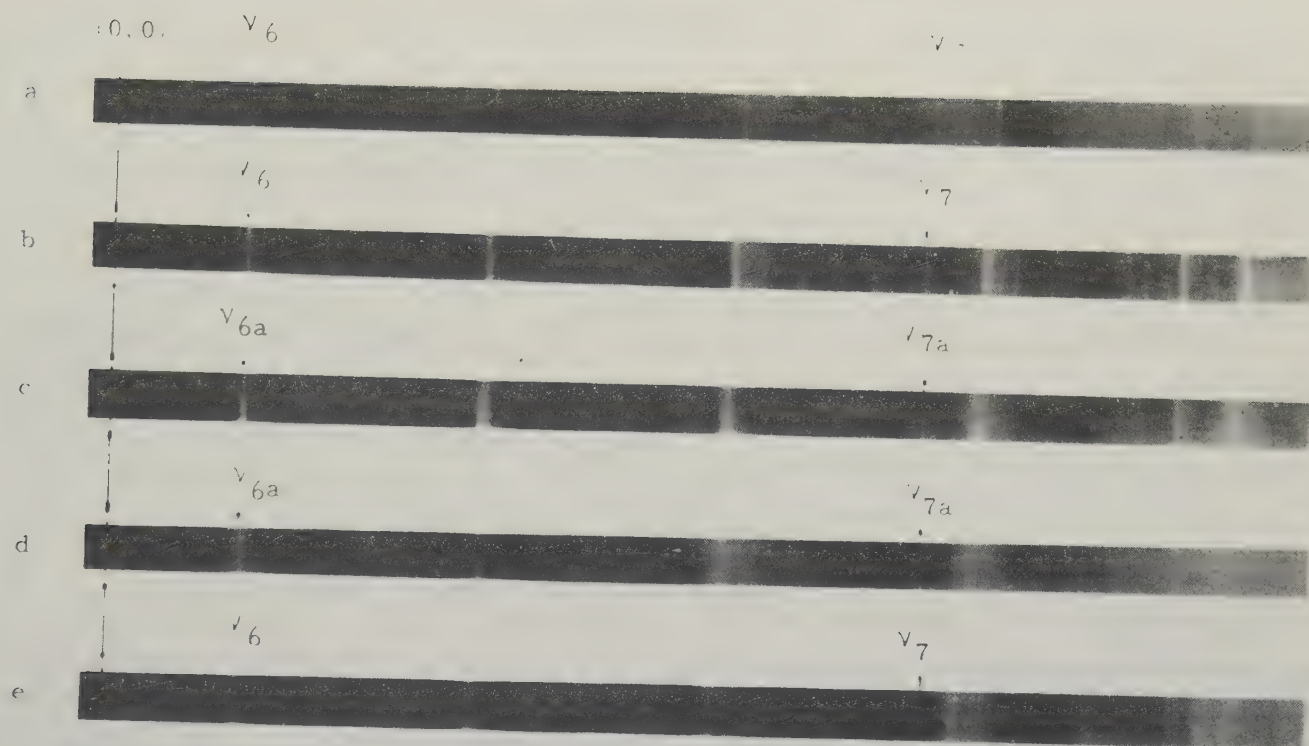
~ XII ~

Fluorescence



Phosphorescence





Spectres d'absorption des benzènes en solution dans le cyclohexane (région de $2600 \text{ \AA}$)

- a) C_6H_6 à $4,2^\circ K$
b) C_6H_6 à $77^\circ K$
c) C_6H_5D à $77^\circ K$
d) 1,4- $C_6H_4D_2$ à $77^\circ K$
e) 1,3,5- $C_6H_3D_3$ à $77^\circ K$

C H A P I T R E I V

DISCUSSION

1.- LES RESULTATS DES ANALYSES ET LA CRITIQUE DE LA METHODE

1.1.- LES CRITERES D'ANALYSE

Deux critères fondamentaux ont guidé les attributions dans les analyses que nous venons de présenter :

a) Le critère de cohérence interne

b) Le critère de décroissance monotone (approximativement) de l'intensité parmi les membres d'une progression donnée.

Le premier critère (justifié a posteriori par nos résultats, car nous sommes arrivés, par l'application de notre méthode itérative, à un très haut degré d'auto-cohérence dans les analyses) est basé sur l'hypothèse que l'activité relative des modes et combinaisons trouvés dans les deux spectres (F et P) pour le C_6H_6 doit être constante dans les spectres des autres dérivés isotopiques. Cela suppose, en même temps, que les modes de vibration conservent leurs caractères fondamentaux (leurs "formes") malgré le différent degré de substitution isotopique.

Le second critère implique qu'il n'y a pas de changement "exagéré" des dimensions de la molécule dans les deux états excités, par rapport à celles de l'état fondamental. Nous disons bien de façon approximative, car nos appréciations sont d'ordre qualitatif. Notre spectre de fluorescence se comporte comme le "modèle" en phase vapeur quant à la répartition d'intensité. Pour ce spectre l'expansion du cycle a été calculée à partir des facteurs Franck-Condon⁽¹⁾. Nous constatons que la répartition d'intensité parmi les membres d'une progression est très similaire en fluorescence et en phosphorescence dans nos conditions expérimentales.

1.2.- LES ECARTS AUX CRITERES

Le "gros" de la structure des vingt spectres examinés s'accommode fort

bien de ces critères ; cependant on observe des écarts significatifs :

1.2.1.- *Les écarts au critère de distribution des intensités.*

On peut distinguer deux cas :

a) Celui de certaines progressions formées par des combinaisons, où des modes de vibration hors-le-plan interviennent, notamment le mode 17. Nous ne pensons pas qu'il s'agit d'une distorsion intrinsèque quelconque de la fonction potentielle le long de cette coordonnée normale ; nous croyons plutôt que cette distribution "anormale" d'intensité apparaît à cause de l'interaction avec la matrice ; en effet, les fréquences de vibration observées dans les spectres de luminescence, correspondantes à l'état fondamental, sont dans nos conditions expérimentales, sensiblement les mêmes que celles observées dans le gaz. Cependant nos spectres d'absorption⁽²⁾ du benzène en solution dans le cyclohexane montrent que toutes les fréquences de modes de vibration hors-le-plan (sauf ν_4 , que l'on ne discutera pas ici) sont sensiblement augmentées, ce qui montre une distortion de la surface de potentiel dans ces régions de l'espace des coordonnées. A l'état fondamental l'interaction avec le champ environnant se montrerait aux niveaux de vibration supérieurs et l'anomalie observée dans les facteurs F-C en serait la manifestation.

b) Le deuxième cas d'écart à la répartition des intensités est observé avec netteté dans les spectres des espèces s-D₃ et m-D₄ (voir notes sur les analyses de ces dérivés) et il concerne les progressions où interviennent certains des modes corrélant avec la classe E_{2g} en D_{6h}. Pour expliquer le phénomène nous avons introduit (voir notes en analyse XI) l'hypothèse du "glissement de caractère" entre les modes 1 et 12, plutôt que d'admettre une distorsion de la fonction potentiel, car le phénomène n'est pas observé dans les spectres des autres dérivés. L'alternative à notre hypothèse du caractère ambivalent du mode 1 est d'admettre une distorsion particulière pour la fonction potentiel le long des coordonnées e_{2g}. Cependant une telle distorsion ne serait pas une propriété inhérente à l'état triplet, car cet effet d'intensités "anormales" en question est aussi observé en F, et , dans cette alternative le phénomène ne serait même pas intrinsèque, car il est difficile de voir pourquoi il apparaît dans deux dérivés seulement et pas dans les autres. Soulignons que lorsqu'il est observé, le mode 12 montre une activité remarquable, servant même de base pour la construction de progressions. Nous pensons donc que notre hypothèse du glissement du caractère du mode 12 vers le mode 1 explique mieux les faits.

1.2.2.- *Les écarts au critère de cohérence interne.* Nous en observons de plusieurs types, dont un facilement explicable. Considérons, comme exemple, le comportement en fluorescence de la combinaison $6+2x10$. Dans le C_6H_6 la bande correspondante possède une intensité modérée. Dans un dérivé à moindre symétrie le mode 10 (dégénéré en D_{6h}) éclate en deux composantes et nous observons effectivement deux bandes, chacune d'intensité plus faible que celle, unique, du C_6H_6 , et correspondantes aux transitions $6a+2x10a$ l'une et $6a+2x10b$, l'autre. Or, la somme des intensités des deux bandes est sensiblement la même que celle de la bande unique en C_6H_6 .

Un second cas est fourni par les modes 4 et 5, qui forment à eux deux la classe B_{2g} complète. En C_6H_6 le mode 5 est plusieurs fois plus actif que le 4 ; en C_6D_6 c'est l'inverse et la variation du rapport des activités des deux modes semble être monotone en fonction du degré de deutération. Ce comportement reste incompréhensible pour nous, d'autant plus que les déplacements des atomes dans les deux modes de vibration sont assez dissemblables (voir Fig.1).

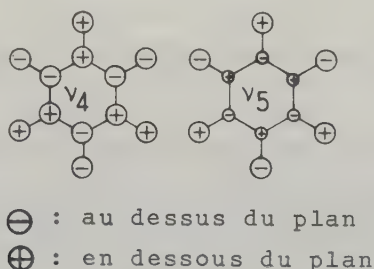


Fig. 1 - Les modes de vibration de la classe B_{2g} (en D_{6h})

C'est chez les modes de vibration de déformation C-H que l'on trouve le cas le plus intéressant. De ce groupe, en D_{6h} , seul le mode 9 (e_{2g}) est actif en phosphorescence ; dans les dérivés à symétrie inférieure, à cause de l'effet isotopique (dont on parlera dans la section suivante), plusieurs autres modes de ce groupe sont actifs, notamment 3, 15 et 18b ; et on voit, par exemple dans le m- D_4 , comment 9a, 9b et 15 ont des intensités comparables (rappelons qu'en D_{6h} l'excitation du mode 9 donne lieu à la seconde progression, en intensité, du spectre). Néanmoins, l'activité totale de tous ces modes reste à peu près constante quelque soit le degré de deutération et sensiblement la même que celle du mode 9 en D_{6h} . Le "glissement de caractère" explique à notre avis, ce comportement. Nous allons montrer, par un autre exemple, comment ce "glissement" pourrait correspondre à un phénomène réel et ne pas être tout

simplement une question d'"appellation contrôlée". Dans le spectre de P du S-D₃ on trouve une bande intense correspondante à l'excitation du mode 9 (e' en D_{3h} ; e_{2g} en D_{6h}), et une autre, d'intensité modérée où entre le mode 18 (e' en D_{3h} ; e_{1u} en D_{6h}). On peut construire le diagramme de la figure 2

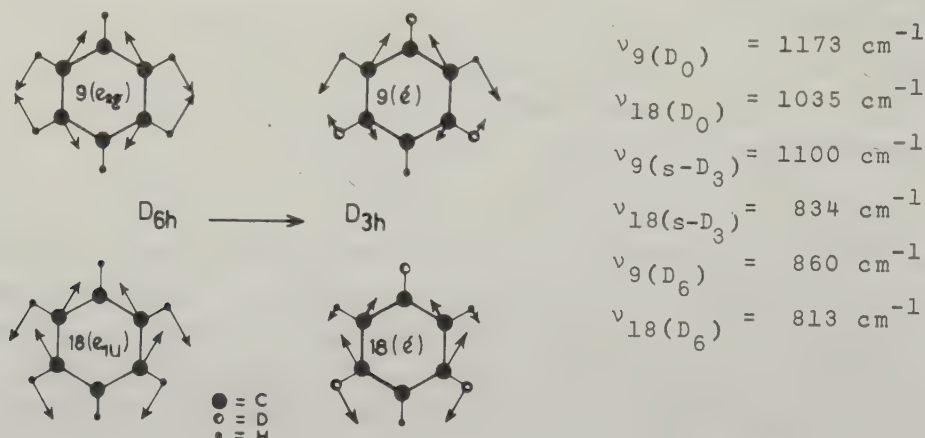


Fig.2 - Glissement de caractère entre les modes 9 et 18 dans le s-D₃

(comme celui que l'on a déjà montré en Fig.1 du Chap.III pour les modes 1 et 12 du S-D₃), où l'on voit qu'en passant de D_{6h}→D_{3h}, il y a effectivement conservation du caractère (en 9 les oscillateurs C-H et C-D vibrent en opposition de phase et en 18, en phase). Pour nous, les deux modes présentent "grosso modo" un caractère similaire : 9(e') est fondamentalement une vibration de déformation C-H et 18(e'), une C-D de la même forme. Les fréquences de vibration d'ailleurs sont très explicites (voir Fig.2) : $\nu_9(s-D_3)$ est à mi-chemin de $\nu_9(D_0)$ et $\nu_{18}(D_0)$; $\nu_{18}(s-D)$ est à mi-chemin de $\nu_9(D_6)$ et $\nu_{18}(D_6)$.

1.3.- LA STRUCTURE DES SPECTRES ET LES CALCULS VIBRONIQUES

Les seuls calculs de structure de deux transitions B_{2u}-A_{1g} et B_{1u}-A_{1g} ont été faits par Albrecht⁽³⁾ et Nieman⁽⁴⁾. Nous avons déjà vu, en sections 2 et 3 du chapitre III de cette seconde partie, comment ces calculs sont incapables de rendre compte de la structure observée expérimentalement. Le premier (réf.(3)) arrive bien à montrer que dans la transition B_{2u}-A_{1g} le mode le plus actif est 6(e_{2g}), tandis qu'en B_{1u}-A_{1g}, c'est le mode 8(e_{2g}). Cependant ses conclusions quant aux autres modes de la classe E_{2g} sont en contradiction flagrante avec les résultats expérimentaux, surtout en ce qui concerne l'activité

du mode 9 dans la transition $B_{1u} \rightarrow A_{1g}$. Quant au second travail (réf.(4)), sur la structure de la transition $B_{1u} \rightarrow A_{1g}$, la critique a été déjà abondante (voir sect.3, Chap.III). Nous voudrions cependant souligner le fait que ces calculs ne peuvent pas rendre compte de l'extraordinaire activité, seul ou en combinaison avec les modes e_{2g} , du mode 5 (b_{2g}).

Il serait possible d'aller plus loin dans la critique de ces travaux théoriques en examinant, par exemple, les détails des calculs et discerner quelles sont les hypothèses ou approximations employées responsables de leurs échecs. Toutefois ceci dépasse nos compétences actuelles. Remarquons néanmoins que dans ce genre de calculs l'effet de la substitution isotopique sur la distribution des charges dans les états électroniques B_{2u} et E_{1u} (voir section 2 de ce chapitre) a été complètement négligé.

1.4.- CONCLUSION

En reprenant notre habitude de la première partie, nous allons résumer les conclusions de cette section en deux hypothèses (la numérotation suit celle de la première partie également) :

3^{ème} HYPOTHESE : Les modes de vibration conservent leurs caractères propres indépendamment du degré de deutération ("conservation de caractère").

4^{ème} HYPOTHESE : Certains modes de vibration présentent entre eux des caractères communs, qui sont accentués par la deutération ("glissement de caractère").

Ces deux hypothèses servent d'appui à la

15^{ème} THESE : Les structures des spectres de fluorescence et phosphorescence du benzène se conservent à tout degré de deutération ("cohérence interne").

16^{ème} THESE : La distribution d'intensité parmi les progressions spectrales (facteurs F-C) observées ne laisse prévoir un "gonflement" de la molécule à l'état phosphorescent supérieur à celui qui a été calculé⁽¹⁾ pour l'état fluorescent.

Il est intéressant de remarquer que cette dernière conclusion est en accord avec les résultats des calculs⁽⁵⁾ des facteurs F-C du spectre d'absorption du benzène sous 130 atm. d' O_2 . Rappelons cependant que nous avons montré au Chap. IV, première partie, que les spectres obtenus dans ces conditions expérimentales correspondent plutôt au complexe $C_6H_6-O_2$.

2.- L'EFFET ISOTOPIQUE DIFFERENTIEL

2.1.- DISCUSSION SUR L'ORIGINE DE L'EFFET

C'est un des résultats importants de ce travail. Nous pourrions le résumer ainsi :

a) Dans les spectres de fluorescence de tous les dérivés étudiés on trouve des modes et des combinaisons actifs corrélant seulement avec des modes et combinaisons en D_{6h} , dont la symétrie totale est e_{2g} . Il faut, pour pouvoir énoncer cette proposition, évidemment faire abstraction de l'effet de matrice et de l'activité du mode 12, qui se retrouvent de toute façon aussi en phosphorescence.

b) Dans les spectres de phosphorescence on retrouve l'activité des modes et combinaisons observés dans la phosphorescence des dérivés hexagonaux (D_0 et D_6), dont la symétrie totale est b_{2g} et e_{2g} . De plus, dans chaque dérivé, d'autres bandes modérément intenses ou faiblement intenses sont présentes ; nous les attribuons à des modes et combinaisons, dont la symétrie totale corrè- le avec une symétrie différente de b_{2g} ou e_{2g} en D_{6h} . Cependant, les symétries actives dans P de chaque dérivé sont exclusivement celles prévues par les règles de symétrie du groupe auquel appartient le modèle moléculaire de l'espèce à l'étude, et rien d'autre.

Il faut noter toutefois que l'intensité de la bande $[0,0]$, et celle de la progression $[0,0]-nx1$, reste sensiblement la même en F et en P pour chaque espèce isotopique.

Il ne peut y avoir, à notre avis, que deux explications possibles (en écartant tout de suite la possibilité d'un effet de matrice, particulier dans l'état phosphorescent, car il devrait être aussi observé pour les espèces hexagonales, ce qui n'est pas le cas) pour ce phénomène :

1) La phosphorescence est une transition interdite par spin et par symétrie. Ces points ont été déjà discutés au Chap.II de cette partie ; nous y avons vu l'ambiguïté introduite par le couplage spin-orbite dans le problème de la représentation en symétrie de l'état triplet (on insistera sur ce point dans la section suivante) ; mais il y a en même temps la perturbation apportée par la vibration, et il se pourrait que la structure de la transition qui en résulte soit conditionnée par la perturbation magnétique. Nous n'y croyons pas pour plusieurs raisons :

a) L'introduction du couplage spin-orbite laisse prévoir la présence de la symétrie vibrationnelle e_{1g} dans le spectre P des espèces hexagonales. Nous y trouvons effectivement des vibrations ayant cette symétrie totale, mais l'application de notre méthode de travail : comparaison systématique de F et P, nous fait penser que son apparition (la sym. e_{1g}) est due exclusivement à l'effet de matrice (les bandes dans tous les dérivés, corrélant avec cette symétrie en D_{6h} , sont très faibles).

b) L'accord entre les symétries prévues par les règles de sélection de la partie orbitale de la fonction d'onde et les symétries observées dans les spectres de tous les modèles (D_{6h} , D_{3h} , D_{2h} , C_{2v}) étudiés est trop bon pour que ce soit un évènement fortuit.

c) Quand on obtient des spectres de fluorescence d'intensité totale très forte (c'est-à-dire pour de très longs temps de pose), on y observe des bandes très faibles, qui pourraient être attribuées à l'excitation des modes dont les symétries sont strictement interdites pour le modèle hexagonal. Cela voudrait dire que l'effet existe aussi dans la transition de F, où le couplage spin-orbite est inopérant, mais avec une intensité de loin beaucoup plus faible qu'en phosphorescence.

2) La seconde explication que nous considérons être la plus probable, est que la substitution isotopique ait un effet de perturbation réel sur la distribution des "densités de transition", différent pour chaque état électronique. Il est facile de concevoir intuitivement la possibilité de cet effet.

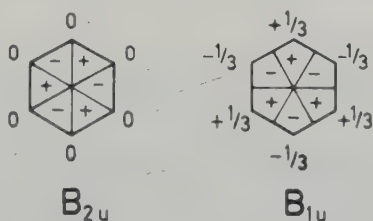


Fig. 3 - Densités de transition pour les deux états électroniques (d'après Salem(6))

Si l'on jette un regard sur la figure 3 on peut voir que dans l'état B_{2u} la substitution H(D) va se faire dans un "noeud" de la fonction densité de transition, tandis que dans l'état B_{1u} la substitution se fait dans un "ventre" de la fonction. Tout ceci dans l'hypothèse, très vraisemblable, d'une symétrie $^3B_{1u}$ pour l'état T_1 .

Il faudrait approfondir théoriquement la question, pour juger du bien-fondé de l'une ou de l'autre des deux interprétations esquissées.

2.2.- CONCLUSIONS

Nous terminons cette section par l'énoncé de deux hypothèses :

5^{ème} HYPOTHESE : La substitution isotopique H(D) n'affecte par la répartition des "densités de transition" dans la transition électronique $^1B_{2u} \rightarrow ^1A_{1g}$. La fonction d'onde électronique de l'état $^1B_{2u}$ "voit" toujours un potentiel de symétrie D_{6h} , indépendamment du degré de deutération.

6^{ème} HYPOTHESE : La substitution isotopique H(D) perturbe de façon remarquable la répartition de "densités de transition" de la transition électronique $^3B_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$. La fonction d'onde électronique de l'état $^3B_{1u}$ "voit" un potentiel qui a, dans chaque cas, la symétrie du modèle moléculaire. Cette dernière proposition, ainsi formulée, est contradictoire en elle même, car dans une telle situation on ne peut plus parler d'UNE SEULE fonction d'onde électronique représentant l'état triplet (approximation B-O), mais plutôt d'une combinaison linéaire de fonctions d'onde adiabatiques.

L'effet isotopique différentiel montrerait donc un défaut de l'approximation B-O pour le traitement de la transition $^3B_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$. (à ne pas surtout confondre avec le problème de la possibilité d'un effet Jahn-Teller dynamique par interaction entre les états $^3E_{1u}$ et $^3B_{1u}$ - voir sect.4).

L'approfondissement théorique de la question serait souhaitable.

3.- LA REPRESENTATION EN SYMETRIE DE L'ETAT TRIPLET

Nous savons que la transition $T_1 \rightarrow D_0$ du benzène est interdite à la fois par spin et par symétrie. On a aussi déjà vu comment le couplage S-O peut lever l'interdiction de spin. Cependant à cause de l'interdiction par symétrie, les chemins menant l'état triplet à prendre un certain caractère singulet sont multiples. En Chap.II de la seconde partie, nous avons discuté de la façon, avec la seule donnée de la structure vibronique de la transition de phosphorescence, dont on ne pouvait pas conclure sur la représentation de symétrie de l'état excité : le choix subsiste entre $^3B_{1u}$ et $^3B_{2u}$. Pour pouvoir trancher il faut connaître le mécanisme des perturbations qui rendent permise la transition.

3.1.- LES MECANISMES DE LA PERTURBATION VIBRO-SPIN-ORBITE

3.1.1.- Les "routes" de la perturbation. Nous suivons maintenant les études d'Albrecht⁽⁷⁾. Considérons dans l'approximation B.-O. l'hamiltonien électronique total

$$H = H^0 + H'.$$

(a)

où H^0 contient tous les termes d'énergies potentielle et cinétique des électrons, ainsi que les termes d'interaction spin-spin ; H' représente le couplage spin-orbite. Ces deux termes dépendent des coordonnées nucléaires.

Maintenant l'interdiction par symétrie va être levée par la perturbation vibrationnelle : dans le formalisme H-T (Herzberg-Teller) l'hamiltonien est développé en série de Taylor, par rapport aux coordonnées normales de vibration Q_k

$$\begin{aligned} H &= H_0 + \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k + \dots \\ &= H_0^0 + H_0' + \sum_k \left(\frac{\partial H_0^0}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k + \sum_k \left(\frac{\partial H_0'}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k + \dots \end{aligned} \quad (b)$$

L'hamiltonien de la perturbation peut être donc exprimé en forme simplifiée par

$$H_p = H(1) + H(2) + H(3) \quad (c)$$

où

$$H(1) = H_0'$$

$$H(2) = \sum_k \left(\frac{\partial H_0^0}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k \quad (d)$$

$$H(3) = \sum_k \left(\frac{\partial H_0'}{\partial Q_k} \right)_0 \cdot Q_k$$

On se sert ensuite de la théorie de perturbations de second ordre⁽⁸⁾ afin de déterminer la forme de la fonction de l'état triplet perturbé (T_k') sur la base des fonctions d'onde (S_ℓ , T_k , S_n , T_n) et des valeurs propres (E) de l'hamiltonien pour la position nucléaire d'équilibre :

$$\begin{aligned} T_k' &= T_k + \sum_\ell \frac{\langle S_\ell | H(1) | T_k \rangle}{E(T_k) - E(S_\ell)} \cdot S_\ell + \frac{\langle S_\ell | H(3) | T_k \rangle}{E(T_k) - E(S_\ell)} \cdot S \\ &+ \sum_\ell \sum_{n \neq k} \frac{\langle S_\ell | H(2) | S_n \rangle \langle S_n | H(1) | T_k \rangle}{\{E(T_k) - E(S_\ell)\} \{E(T_k) - E(S_n)\}} \cdot S_\ell \\ &+ \sum_\ell \sum_{n \neq k} \frac{\langle S_\ell | H(1) | T_n \rangle \langle T_n | H(2) | T_k \rangle}{\{E(T_k) - E(S_\ell)\} \{E(T_k) - E(T_n)\}} \cdot S_\ell \end{aligned} \quad (e)^{(*)}$$

(*) Cette équation est très simplifiée; plusieurs autres termes moins importants ont été négligés. Voir une discussion plus approfondie en Appendice III du livre de McGlynn et al.⁽⁹⁾.

L'analyse de l'équation (e) fait ressortir quatre types de termes qui peuvent introduire un certain caractère singulet à l'état triplet T_k . Ces termes sont explicités au tableau I.

Type	Element de Matrice	Description
I	$\langle H_{lk}(1) \rangle$	Couplage spin-orbite
II	$\langle H_{lk}(3) \rangle$	Couplage vibro-spin-orbite
III	$\langle H_{ln}(2) \rangle \langle H_{nk}(1) \rangle$	Couplage spin-orbite suivi du couplage vibronique dans le système des états singulets
IV	$\langle H_{ln}(1) \rangle \langle H_{nk}(2) \rangle$	Couplage vibronique dans le système des états triplets suivi de couplage spin-orbite

Tableau I - Les types de perturbation (d'après Albrecht)

Avant de passer à la discussion des "routes" menant de l'état triplet à l'état fondamental (par voie radiative, bien entendu) rappelons que dans le benzène (voir tableau II du Chap.I, seconde partie) les seuls états singulets qui combinent directement avec l'état fondamental sont ${}^1E_{1u}(x,y)$ et $A_{2u}(z)$; la polarisation de la transition est indiquée entre parenthèses. Les opérateurs du couplage S-O sont $E_{1g}(R_{x,y})$ et $A_{2g}(R_z)$. Les opérateurs du couplage vibronique (Q_k) sont les 30 modes normaux de vibration, leur symétrie étant celle de leur classe.

Les types du tableau I ont été représentés graphiquement, voir figures 4, 5, 6 et 7 ; dans ces figures nous voyons toutes les "routes" possibles qui peuvent donner du caractère singulet aux états triplets ${}^3B_{1u}$ et ${}^3B_{2u}$. On y voit d'abord que les routes du type I ne peuvent pas lever complètement l'interdiction, car les symétries des états finaux ne sont pas adéquates pour l'intercombinaison avec l'état ${}^1A_{1g}$ (voir plus haut). Ensuite on remarque que les routes des types II, III et IV peuvent toutes rendre la transition permise, et, que la symétrie de l'état triplet soit B_{1u} ou B_{2u} , la théorie prévoit toujours l'activité des mêmes modes de vibration pour tous les schémas ; nous vérifions encore ce qui avait été dit au chapitre II, à savoir que l'analyse vibrationnelle à elle toute seule ne peut pas décider de la symétrie de l'état triplet. Pour ce faire il faut discuter des propriétés de polarisation des transitions vibroniques de l'ensemble du spectre.

Route I-[H(1)]

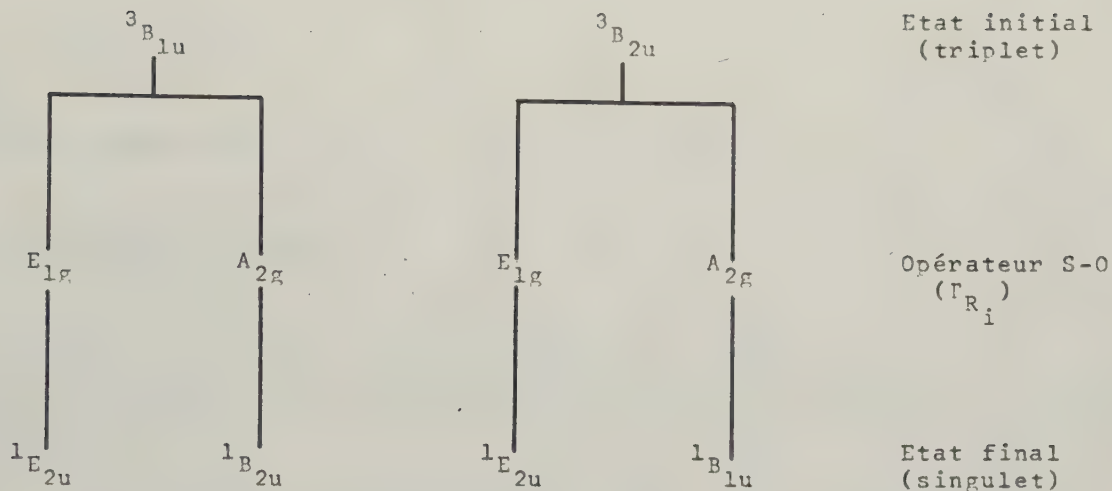


Fig. 4

Route II-[H(3)]

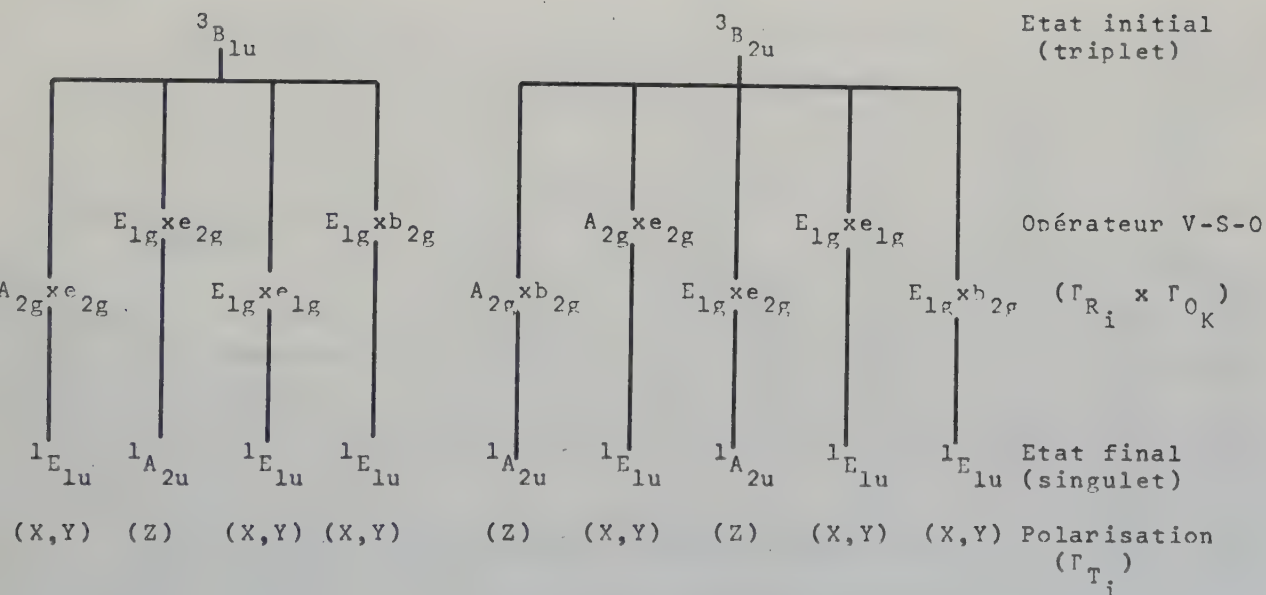


Fig. 5

Route III-[H(2) + H(1)]

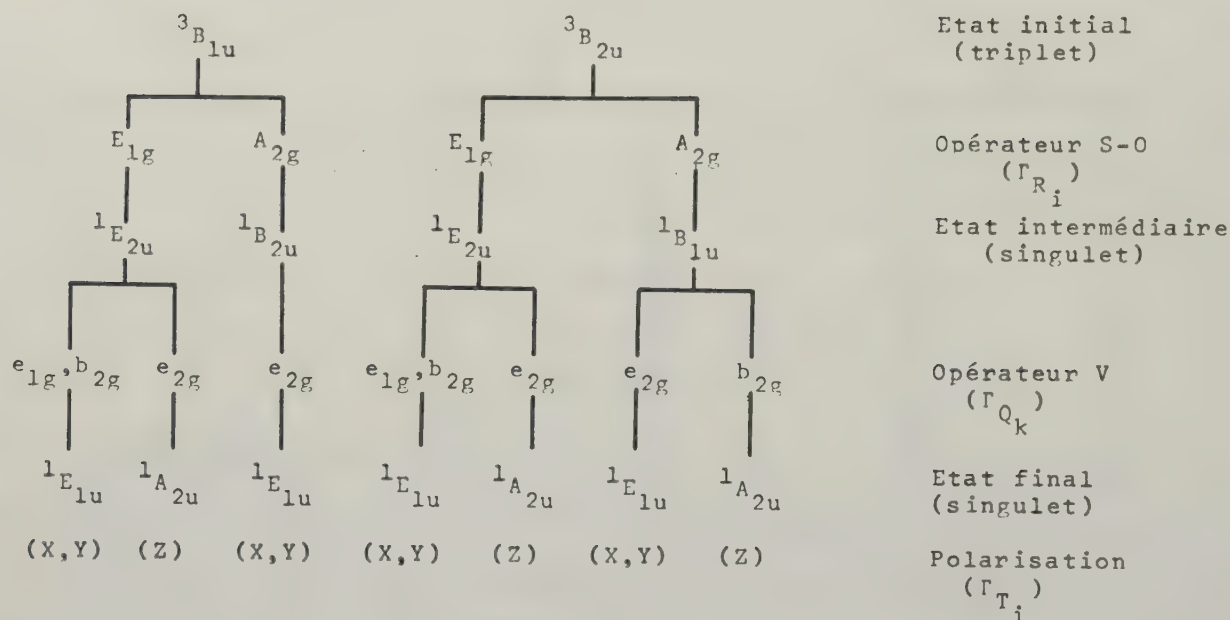


Fig. 6

Route IV-[H(1) + H(2)]

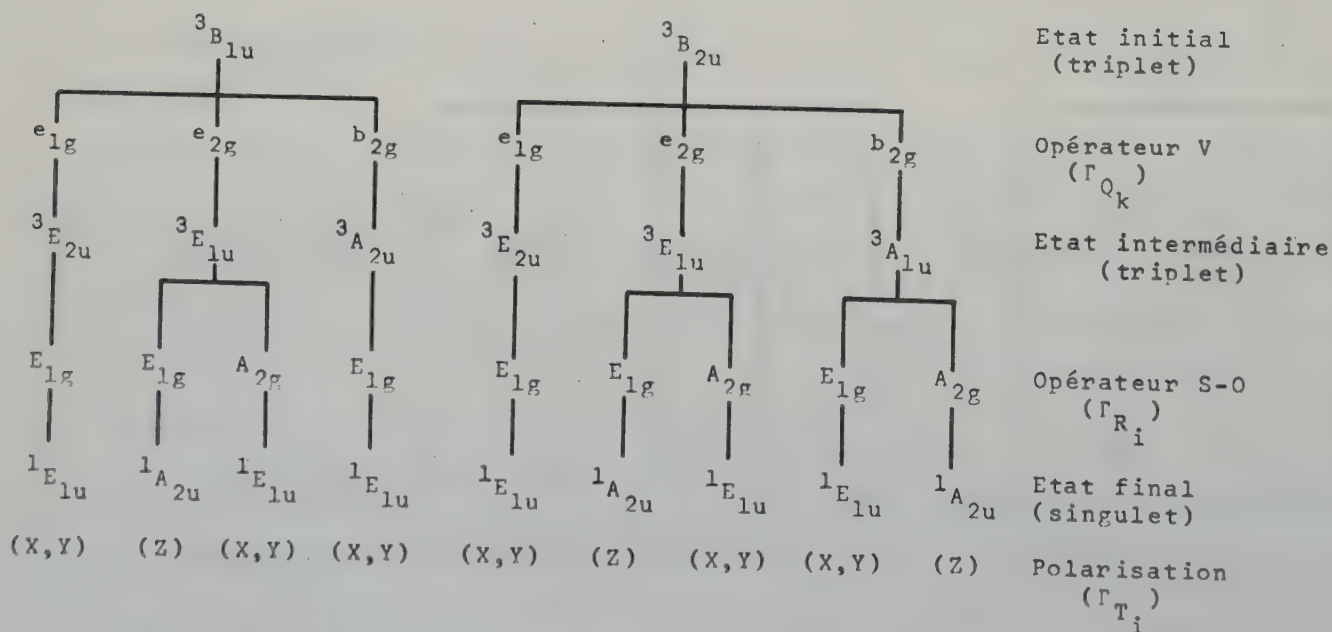


Fig. 7

3.1.2.- Les propriétés de polarisation de la transition T_I-S_0 .

Russell et Albrecht⁽¹⁰⁾ ont étudié par la méthode dite de "photosélection"⁽¹¹⁾ la polarisation des spectres électroniques (absorption, fluorescence et phosphorescence) du C_6H_6 et C_6D_6 en solution dans une matrice vitreuse à 77°K. Leurs résultats expérimentaux peuvent être résumés comme suit :

a) On estime que le comportement général des deux espèces (D_0 et D_6) est essentiellement identique, compte tenu de la différente structure vibrationnelle de chaque isotope.

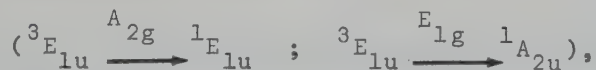
b) La polarisation de la fluorescence approche la valeur limite de 3/4 et elle est constante sur tout le spectre et entièrement polarisée dans le plan, ce qui s'accorde parfaitement bien avec les prévisions théoriques pour une transition $B_{2u}-A_{1g}$.

c) La polarisation de la phosphorescence est aussi constante sur toute l'étendue du spectre, mais cette fois-ci elle est mixte : les bandes attribuées à des transitions de symétrie e_{2g} , les plus intenses du spectre, sont polarisées à environ 70 % hors le plan et le reste dans le plan.

d) D'autre part ces auteurs⁽¹⁰⁾ rapportent que, ce qu'ils appellent "la partie b_{2g} " du spectre de P du C_6H_6 (vers 680 cm^{-1} de la $[0,0]$) présente un haut degré de polarisation, qui reflète sa tendance vers un caractère de polarisation dans le plan. Le même effet n'est cependant pas trouvé dans le C_6D_6 .

Il faut souligner le fait que ces résultats de polarisation s'appuient sur l'analyse vibrationnelle d'un spectre obtenu en solution vitreuse, dont les bandes sont larges en moyenne d'environ 150 cm^{-1} (voir Chap.II, première partie). Nous y reviendrons lors de la critique des interprétations d'Albrecht⁽⁷⁾ de ses résultats en polarisation que voici :

3.1.3.- L'interprétation d'Albrecht. Si l'on accepte que la polarisation des bandes e_{2g} soit mixte, les routes du type II et III doivent être écartées d'emblée, car seulement les routes du type IV permettent, pour un couplage vibronique unique ($e_{2g} \times {}^3E_{1u}$), une polarisation mixte (voir fig.4, 5, 6, 7). L'intensité relative de chaque composante dépend alors de la force du couplage S-0



mais non point du problème vibronique, qui est toujours le même. Toutes les

autres routes que l'on a écartées exigent, pour arriver à une polarisation mixte, un couplage vibronique multiple (par exemple en type III, dans l'hypothèse d'un état triplet de symétrie $^3B_{1u}$, le caractère hors-le-plan est introduit par le couplage vibronique $^1E_{2u} \xrightarrow{e_{2g}} A_{2u}$, et le caractère dans le plan par $^1B_{2u} \xrightarrow{e_{2g}} ^1E_{1u}$). Or, ces couplages vibroniques disparates ne peuvent pas donner une polarisation uniforme sur tout le spectre de P (... à moins d'une coïncidence vraiment extraordinaire !).

Un point reste cependant critique : celui de la polarisation des bandes b_{2g} . Aucune des routes II, III et IV, ne permet, dans le cas d'un état triplet $^3B_{1u}$, une polarisation hors-le-plan pour ces transitions. En ce moment une polarisation hors-le-plan pour les bandes b_{2g} signifierait sans ambiguïté une symétrie $^3B_{2u}$ pour l'état phosphorescent. Là dessus, les résultats d'Albrecht ne sont pas concluants : ils⁽¹⁰⁾ observent "une tendance" vers la polarisation dans le plan d'une bande vers $0,0-680 \text{ cm}^{-1}$, attribuée, à tort, comme on le verra par la suite, à une transition b_{2g} .

3.2.- INTERPRETATION DE NOS RESULTATS

3.2.1.- Critique de l'interprétation d'Albrecht. En section 2 du Chap.III (seconde partie), nous avons déjà critiqué brièvement les hypothèses d'Albrecht appuyées sur une abusive interprétation des résultats expérimentaux en milieu vitreux. En Chap.II de la première partie, nous avons montré que les bandes observées dans ce milieu sont l'enveloppe d'une structure fine vibronique sousjacente. Et les analyses II et IV montrent sans le moindre doute qu'au voisinage des transitions e_{2g} intenses il y a toujours des transitions b_{2g} d'intensité non négligeable. Nous avons avancé l'hypothèse (Chap.III, sect.2, seconde partie) que la polarisation mixte observée⁽¹⁰⁾ proviendrait de l'existence de symétries mixtes superposées dans la bande mesurée (c'est dans ce sens que nous parlions plus haut d'"interprétation abusive" des résultats).

Un point important dans la critique concerne ce que ces auteurs⁽¹⁰⁾ appellent la "partie b_{2g} " de leurs spectres (vers $0,0-680$ en C_6H_6 et vers $0,0-600$ en C_6D_6). Nos analyses des spectres de phosphorescence (analyses II et IV) montrent clairement que dans les régions spectrales considérées, il y a plusieurs transitions vibroniques, qui ne sont pas résolues dans les spectres de Russell et Albrecht⁽¹⁰⁾ (dans le C_6H_6 nous avons $608(\nu_6, e_{2g})$, $702(\nu_4, b_{2g})$, $804(2\nu_{16}, a_{1g}, e_{2g})$, $847(\nu_{10}, e_{1g})$; dans le C_6D_6 , $580(\nu_6, e_{2g})$, $600(\nu_4, b_{2g})$,

661(ν_{10}, e_{1g}), 702($2\nu_{16}, a_{1g}, e_{2g}$).

Mais le fait suivant est le plus inquiétant : dans les "routes" d'Albrecht⁽⁷⁾ (fig.5,6,7) la polarisation des bandes b_{2g} est critique (voir plus haut) ; ces auteurs rapportent textuellement⁽¹⁰⁾ "... the high polarization ratio found in the b_{2g} region of C_6H_6 phosphorescence reflects this tendency toward in plane character and confirms the b_{2g} assignment. However no such a striking effect is seen in C_6D_6 " (c'est nous qui soulignons). Or, précisément dans ce dernier le poids spécifique de la composante ν_4 dans l'ensemble des transitions repérées (voir plus haut) est le plus grand !, à cause du phénomène de "glissement de caractère" entre les modes 4 et 5 en C_6D_6 dont on a parlé en section 1 de ce chapitre.

3.2.2.- *Notre interprétation.* Malgré cette critique que nous faisons à Albrecht sur son interprétation des résultats en polarisation, il semblerait qu'il ait raison en ce qui concerne le mécanisme, les "routes" qui empruntent la perturbation vibro-spin-orbite. La structure des spectres de phosphorescence (voir la discussion sur l'effet isotopique différentiel dans la section précédente) tend à le prouver. Mais il y a un fait très important, que nous avons continuellement souligné le long de nos analyses, et qui prouverait, d'une part, que le couplage vibronique se fait dans le système des états triplet et d'autre part, que le couplage S-O ne modifie en rien la structure vibrationnelle : dans tous les spectres de P des dix espèces isotopiques étudiées, les bandes dont la symétrie corrèle avec e_{1g} en D_{6h} sont très faibles et nous soupçonnons fort que leurs origines doivent être cherchées dans l'effet de matrice (voir Chap.II, première partie). Maintenant si nous regardons le schéma des routes du type IV (voir fig.7) nous y voyons (route à gauche) que la vibration e_{1g} couple l'état triplet (que ce soit $^3B_{1u}$ ou $^3B_{2u}$) avec l'état $^3E_{2u}$ qui n'est pas permis.

Si cette hypothèse est correcte la structure vibronique de P peut enfin distinguer entre les attributions B_{1u} et B_{2u} . En effet, la route à droite (fig.7) couple l'état $^3B_{2u}$, par l'intermédiaire de la vibration b_{2g} avec l'état $^3A_{1u}$ qui n'est pas non plus permis.

3.3.- CONCLUSIONS

Nous concluons par l'énoncé de notre

7^{ème} HYPOTHESE : Dans la perturbation vibro-spin-orbite, qui permet le passage de l'état phosphorescent vers l'état fondamental par voie radiative, le couplage vibrationnel se fait dans le système des états triplet, le couplage spin-orbite intervenant ensuite. Ce dernier ne modifie pas la structure vibrationnelle induite par le premier.

Cette hypothèse, une fois admise, permet d'assoir la

17^{ème} THESE : La représentation en symétrie du premier état triplet du benzène est ${}^3B_{1u}$.

4.- LA GEOMETRIE DE L'ETAT TRIPLET

4.1.- LA THESE DE LA NON-HEXAGONALITE

Depuis très longtemps l'idée que l'état triplet du benzène pouvait avoir une forme quinoïde (voir fig.8) a séduit énormément de chimistes et ce pouvoir de séduction a fini par gagner les rangs de physiciens. L'histoire a commencé en 1944 par une remarque de Lewis et Kasha⁽¹²⁾ et on peut suivre sa trace jusqu'au dernier n° du *Journal of the Chemical Physics*^(13') en passant par le livre, déjà classique, de Salem⁽¹³⁾.

*"It is one thing to show a man that he is in error,
and another to put him in possession of the truth".*

John Locke

in "Essay on the Human Understanding"

livre IV, Chap.7, sect.II

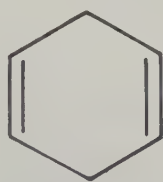
4.1.1.- *Les arguments théoriques.* Le fond théorique de la question a été revu dernièrement par Nieman et Tinti⁽¹⁴⁾ et nous allons les suivre dans les traits principaux.

Il y a d'abord les arguments de Lewis et Kasha⁽¹²⁾ basés d'une part dans la faiblesse de la transition purement électronique (bande [0,0]) du spectre de phosphorescence par rapport aux autres transitions vibroniques ; et d'autre part, que la théorie, à l'époque, ne prévoyait pas d'énergie de résonance stabilisatrice pour l'état triplet. Ces arguments ont peu de valeur aujourd'hui quand on sait que :

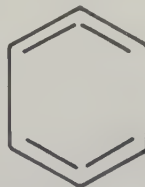
a) la transition de phosphorescence est interdite par symétrie, la bande [0,0] apparaissant faiblement par effet de matrice ;

b) la "perte d'énergie de résonance" à l'état triplet est incompatible avec la ressemblance structurelle entre les spectres F et P. Si cette perte était réelle elle conduirait à une trop grande distorsion qui se manifesterait dans le spectre, la transition devenant permise, par une bande $[0,0]$ très intense. On voit bien dans quelle contradiction ces auteurs⁽¹²⁾ se seraient enfermés !

Les premiers travaux sur le couplage entre les mouvements électronique et nucléaire dans les molécules benzénoïdes sont faits par Moffitt⁽¹⁵⁾ (dont on a déjà parlé au Chap.II, seconde partie). Ces travaux sont continués et approfondis par Liehr⁽¹⁶⁾ et appliqués au problème du couplage entre les états E_{1u} et B_{1u} du benzène. Si on considère ces deux états exactement dégénérés dans la configuration hexagonale, l'auteur trouve que la "dépression" Jahn-Teller pour une distorsion D_{2h} est d'environ 2000 cm^{-1} pour la forme "quinoïde" et $\sim 2500\text{ cm}^{-1}$ pour la forme "anti-quinoïde" (voir fig.8).



forme quinoïde



forme anti-quinoïde

Fig.8 - Distorsions D_{2h} du C_6H_6

Il y a donc la possibilité que la molécule soit "distordue" dans l'état B_{1u} . D'après les calculs⁽¹⁶⁾ il y a une barrière d'environ 500 cm^{-1} pour la pseudo-rotation entre les trois minima correspondant aux trois possibilités d'arrangement de chacune des formes de la figure 8. Liehr emploie dans ses calculs⁽¹⁶⁾ l'approximation harmonique de Lennard-Jones⁽¹⁷⁾ pour estimer la dépendance des longueurs des liaisons avec les énergies des électrons π . Mais on a essayé de montrer⁽¹⁸⁾ que c'est une mauvaise approximation. Longuet-Higgins et Salem⁽¹⁹⁾ en ont développé une autre, où la dépendance en question a une forme exponentielle et leurs calculs laissent prévoir la forme quinoïde comme la plus stable. De Groot et Van der Waals⁽²⁰⁾ ont à nouveau considéré le problème d'un effet Jahn-Teller dynamique à l'état $^3B_{1u}$. Sur la base de l'approximation de L-H-S et dans l'hypothèse d'une distorsion de symétrie D_{2h} ces auteurs⁽²⁰⁾ trouvent une énergie de stabilisation d'environ 1500 cm^{-1} pour la structure quinoïde et de 1000 cm^{-1} pour l'anti-quinoïde. Enfin, signalons que le problème de la possibilité d'un défaut de l'approximation B-O dans le

couplage vibronique entre les états E_{1u} et B_{1u} du benzène a encore été traité par Perrin et Gouterman⁽²¹⁾.

En résumé nous pouvons dire que tous ces calculs théoriques prévoient que la configuration distordue est plus stable que l'hexagonale, les uns favorisant la structure quinoïde (Liehr), les autres, l'antiquinoïde (Longuet-Higgins et Salem, de Groot et van der Waals).

Je ne vais pas rentrer dans la critique de ces travaux, manque de compétence ; cependant nous allons essayer de dresser une liste des "effets spectroscopiques" qu'une telle situation laisse prévoir ; autrement dit, quelle serait la structure des spectres électroniques correspondants à la transition T_1-S_0 , dans la nouvelle situation.

1) La transition ${}^3B_{1u}-{}^1A_{1g}$ interdite en D_{6h} devient ${}^3B_{2u}-A_g$, permise, en D_{2h} (voir Chap. III, sect. 5.1, seconde partie), la bande de $[0,0]$ et la progression $[0,0] \pm nx1$ doivent être relativement intenses.

2) Les modes corrélant avec e_{2g} en D_{6h} deviennent a_g (totalement symétriques) ; on doit donc trouver dans les spectres des progressions bâties sur la base de ces modes, notamment $8 \pm nx8$ et $9 \pm nx9$; cependant la théorie prévoit que seulement les membres où n est pair de ces progressions auront une intensité appréciable ; on devrait avoir des bandes intenses correspondantes au second harmonique, $3x8$ et $3x9$.

3) La théorie prévoit, dans le "puits de potentiel" à trois minima, des anharmonicités "négatives" pour les niveaux de vibration, c'est-à-dire $v_{calc.} - v_{mes.} < 0$. Dans les spectres que l'on pourrait appeler "normaux", par contre, les niveaux se resserrent de façon monotone.

4) Dans l'état triplet, à cause de la perte de symétrie, les modes dégénérés doivent éclater en deux composantes. Dans des calculs très élaborés van der Waals et al.⁽²²⁾ montrent que le "creux" du puits de potentiel peut présenter des "rides" avec une périodicité de $2\pi/3$. Dans ce potentiel le mode de vibration $e_{2g}(v_8)$ se décompose en un mouvement radial ayant à peu près la même constante de force (la même fréquence donc, que l'on peut placer dans les environs de 1400 cm^{-1}), et un mouvement tangential, ressemblant à une rotation gênée de faible fréquence (que Castro et al.⁽²³⁾ estiment à environ 300 cm^{-1}).

5) L'analyse des spectres électroniques $T_1 \leftrightarrow S_0$ ne peut pas décider de la forme (quinoïde ou antiquinoïde) de la distorsion.

4.1.2.- *Les arguments expérimentaux.* De Groot et van der Waals⁽²⁰⁾ ont observé le spectre RPE du triplet du benzène dans une matrice vitreuse à 20°K. De l'analyse de ces résultats ils concluent à l'absence de symétrie trigonale (ou supérieure) pour le benzène à l'état triplet. Le traitement théorique⁽²⁰⁾ basé sur ces résultats en RPE montre que la forme de la distorsion est D_{2h} quinoïde.

A peu près en même temps Leach et Lopez-Delgado⁽²⁴⁾ par des analyses des spectres de fluorescence et phosphorescence du C_6H_6 et C_6D_6 en solution solide dans le cyclohexane à 77°K, montrent qu'effectivement l'état phosphorescent n'a plus la symétrie hexagonale, mais vraisemblablement D_{2h} . Cependant le fait nouveau est que pour la première fois on essaye de contrôler l'effet de la matrice à l'aide d'un étalon connu : la transition de fluorescence ; l'analyse montre que l'état fluorescent est distordu aussi dans la même proportion que l'état phosphorescent. De là ces auteurs⁽²⁴⁾ concluent de façon prosaïque à la distorsion par effet de matrice. Mais dans cette publication⁽²⁴⁾ il est dit que l'on observe une bande intense dont l'analyse est 3×8 , ce qui est employé plus tard par van der Waals et al.⁽²⁵⁾ comme argument en faveur de l'hypothèse de la distorsion intrinsèque du benzène à l'état triplet^(*).

Plus tard Nieman et al.⁽¹⁴⁾ rapportent le phénomène de l'éclatement des bandes dans les spectres de phosphorescence des dérivés isotopiques deutériés du benzène dans une matrice de C_6D_6 à 4,3°K, d'où ils tirent la conclusion que, malgré la distorsion faible et qui vient en partie des causes externes, l'état $^3B_{1u}$ présente une distorsion plus grande que l'état $^1B_{2u}$. Nous n'insisterons plus là dessus, la critique de ce travail a été déjà faite en Chap.III, sect.10, seconde partie. Cependant nous voulons souligner que ces auteurs⁽¹⁴⁾, par une analyse très pertinente concernant le poids statistique de chaque composante de l'éclatement, montrent que leurs résultats sont plus consistants avec une distorsion antiquinoïde pour la molécule à l'état triplet (indépendamment que cette distorsion soit intrinsèque ou extrinsèque).

Comme argument expérimental en faveur de la thèse de la non-hexagonalité il y a encore l'expérience de Castro et al.⁽²³⁾, où par l'étude du spectre d'excitation du C_6D_6 dans la région de 3400 Å ces auteurs prétendent avoir

(*) Maintenant que nous avons changé d'avis, nous prions M.van der Waals de bien vouloir nous excuser de l'avoir induit en erreur.

trouvé des niveaux d'absorption intense dans le C_6D_6 vers $[0,0] + 300\text{ cm}^{-1}$, niveau qui correspondrait à l'excitation de la composante tangentielle du mode 8 de l'état triplet⁽²²⁾. Nous n'insisterons pas non plus sur cet argument, car la discussion et critique de ce travail ont été faites en sect.5, Chap.VI de la première partie de ce mémoire.

Il y a enfin le beau travail de Gonçalves et Hutchison⁽²⁶⁾, dans lequel par une expérience ENDOR (double résonance nucléaire et électronique) ils montrent avec un haut degré de certitude, que le C_6H_6 dans une matrice de C_6D_6 présente à l'état triplet une symétrie D_{2h} antiquinoïde.

4.2.- LA THESE DE L'HEXAGONALITE

Nous nous trouvons dans une situation qui est devenue déjà presque classique : une pléthore d'évidences théoriques et une mince évidence expérimentale d'une distorsion intrinsèque de l'état triplet.

4.2.1.- *L'examen de nos résultats expérimentaux* montre les faits suivants :

1) L'étude systématique et comparative des spectres de fluorescence et phosphorescence du benzène dans des matrices multiples de nature hétéroclite montre que l'effet de la matrice sur la symétrie effective des fonctions d'onde électroniques est sensiblement le même pour les deux états $^1B_{2u}$ et $^3B_{1u}$. L'analyse montre en outre que les deux états présentent une symétrie effective minimum $D_{2h} \equiv V_h$ (voir Chap.II, première partie).

2) La bande $[0,0]$ et la progression $[0,0]-nx1$ ont des intensités comparables en F et P et très faibles.

3) Nos analyses de la phosphorescence des dix espèces isotopiques (voir Chap.III, seconde partie) ne signalent la présence d'aucune bande intense ou modérément intense pouvant correspondre aux harmoniques des modes corrélant avec e_{2g} en D_{6h} .

4) Les progressions que nous observons dans tous les spectres montrent une anharmonicité positive, croissante monotone, sensiblement la même en F et en P.

5) En extrapolant l'effet de matrice mesuré en fluorescence (par l'application de notre méthode de travail, décrite dans l'introduction), l'analyse

de la phosphorescence du C_6H_6 est parfaitement consistante avec une transition entre deux états appartenant tous les deux au groupe de symétrie D_{6h} .

4.2.2.- *La forme de la distorsion.* Nous arrivons donc à la conclusion que la distorsion réellement observée est un effet de matrice. Maintenant nous croyons être en mesure de porter le problème de la forme de la distorsion, quinoïde ou antiquinoïde à ses véritables dimensions : ce n'est pas un problème important, puisque ce n'est pas une propriété moléculaire, intrinsèque, du benzène. Van der Waals⁽²⁰⁾, dans une matrice vitreuse (mélange de décaline et cyclohexane) trouve un benzène à l'état triplet quinoïde ; Nieman⁽¹⁴⁾ et Goncalves⁽²⁶⁾ rencontrent un benzène à l'état triplet anti-quinoïde, mais tous les deux emploient la même matrice de C_6D_6 ; et ce qui est très sympathique, Van der Waals⁽²²⁾, tout récemment, pense avoir aussi trouvé un benzène à l'état triplet anti-quinoïde, mais dans l'intermédiaire il a aussi changé de matrice pour employer le C_6D_6 ! Leach⁽²⁴⁾ pour sa part est incapable de dire si son benzène à l'état triplet est quinoïde ou anti-quinoïde, l'analyse vibronique seule du spectre de P ne permettant de le discerner.

4.3.- CONCLUSIONS

Elle est très simple, consistant en la proposition de la

18^{ème} THESE : Le benzène à l'état triplet $^3B_{1u}$, en l'absence de perturbation externe, est parfaitement plan et hexagonal.

5.- LES FREQUENCES DE VIBRATION

Sur cette question il y a très peu de choses à dire, car les problèmes ont été déjà discutés lors des commentaires sur les analyses I à XX.

5.1.- QUELQUES REMARQUES

Nous voudrions souligner cependant un certain nombre de points :

1.- Les fréquences que nous observons dans les spectres de F et P sont celles des vibrations de l'état fondamental $^1A_{1g}$ et nous constatons que leurs valeurs sont sensiblement les mêmes qu'en phase gazeuse, ce qui tend à prouver que la symétrie de cet état est très peu perturbée par l'effet de matrice.

Dans les spectres d'absorption en solution dans le cyclohexane⁽²⁾ les fréquences, des vibrations hors-le-plan, cette fois-ci de l'état B_{2u} , (sauf celle du mode ν_4) sont modifiées sensiblement. D'autre part dans l'étude de la phosphorescence du C_6H_6 dans une matrice de C_6D_6 ⁽²⁷⁾ on peut voir que toutes les fréquences des vibrations (sauf celle du ν_4) de l'état fondamental sont modifiées à peu près dans les mêmes proportions que chez nous elles le sont à l'état $^1B_{2u}$. Ceci montre que la perturbation est plus importante dans la matrice de C_6D_6 que dans celle de C_6H_{12} . Le fait que la fréquence du mode ν_4 (voir fig.1, Chap.IV, 2^{de} partie) n'est jamais modifiée reste pour nous très mystérieux.

2.- Quant au problème des fréquences des modes 14 et 15 de la classe B_{2u} , nos analyses fournissent de multiples indices tendant à prouver que les attributions d'Ingold (voir réfs. au Chap.I, seconde partie) sont les plus probables.

3.- Pour les fréquences de vibration des dérivés isotopiques deutériés, nous estimons que les tableaux que nous avons proposés en Chap.III ont de fortes chances de s'accommoder mieux à la réalité que ceux qui existaient auparavant du fait d'un choix plus limité chez nous à cause des règles de sélection plus strictes.

4.- Par notre méthode nous avons établi, avec très peu d'ambiguïté, les 270 fréquences fondamentales de vibration de dix espèces moléculaires isotopiques du benzène. Nous pensons avoir montré les qualités de la méthode dont voici les étapes :

I) Trouver un système qui exhibe l'effet Mössbauer Optique, dans le but d'exciter des spectres composés de bandes fines et pouvoir mesurer les fréquences avec grande précision.

II) Exciter le plus grand nombre possible de spectres électroniques de la molécule dont les fréquences fondamentales sont à l'étude.

III) Par l'analyse itérative du plus grand nombre de ses dérivés isotopiques déterminer les règles de sélection et les critères d'analyse.

5.2.- CONCLUSION

Nous concluons cette section par l'énoncé de la

8^{ème} HYPOTHESE : Le mode de vibration 14 du benzène et dérivés isotopiques deutériés, a une fréquence de vibration d'environ 1600 cm^{-1} . C'est un mode de vibration pur.

Nous pourrions alors ajouter une dernière thèse :

19^{ème} THESE : Les fréquences fondamentales de vibration du benzène et neuf de ses dérivés isotopiques deutériés sont celles que nous donnons dans les tableaux III à XI du Chap.III, seconde partie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) D.P.CRAIG, J.Chem.Soc., 1950, 59
- (2) R.LOPEZ-DELGADO, résultats non publiés
- (3) A.C.ALBRECHT, J.Chem.Phys., 33, 169 (1960)
- (4) G.C.NIEMAN, J.Chem.Phys., 50, 1660 (1969)
- (5) A.GRABOWSKA, J.Mol.Spectr., 20, 96 (1966)
- (6) L.SALEM, in "The Mol.Orb.Theor. of Conj.Syst.", Benjamin (N.Y., Amster.), 1966, page 394
- (7) A.C.ALBRECHT, J.Chem.Phys., 38, 354 (1963)
- (8) D.BOHM, "Quantum Theory" Prentice-Hall Inc. (N.Y.) 1951, p.455
- (9) S.P.McGLYNN, T.AZUMI, M.KINOSHITA, "Molec.Spectr.of the Triplet State", Prentice-Hall, Inc. (N.Y.) (1969)
- (10) P.G.RUSSELL, A.C.ALBRECHT, J.Chem.Phys., 41, 2536 (1964)
- (11) A.C.ALBRECHT, J.Mol.Spectr., 6, 84 (1961)
- (12) G.N.LEWIS, M.KASHA, J.Am.Chem.Soc., 66, 2100 (1944)
- (13') J.W.RABALAIS, H.J.MARIA, S.P.McGLYNN, J.Chem.Phys., 51, 2259 (1969)
- (13) L.SALEM, Op.Cit., page 493
- (14) G.C.NIEMAN, D.S.TINTI, J.Chem.Phys., 46, 1432 (1967)
- (15) W.MOFFITT, J.Chem.Phys., 22, 320 (1954)
- (16) A.D.LIEHR, Z.Naturforsch., 16a, 641 (1961)
- (17) J.E.LENNARD-JONNES, Proc.Roy.Soc. (London), A158, 280 (1937)
- (18) W.D.HOBEY, A.D.McLACHLAN, J.Chem.Phys., 33, 1695 (1960)
- (19) H.C.LONGUET-HIGGINS, L.SALEM, Proc.Roy.Soc. (London) A251, 172 (1959)
- (20) M.S.de GROOT, J.H.VAN DER WAALS, Mol.Phys., 6, 545 (1963)
- (21) M.H.PERRIN, M.GOUTERMAN, J.Chem.Phys., 46, 1019 (1967)
- (22) M.S. de GROOT, I.A.M.HESSELMANN, J.H.VAN DER WAALS, Mol.Phys., 16, 45 (1969)
- (23) G.CASTRO, D.M.BURLAND, G.W.ROBINSON, Abstr.of the Symp. Molec.Spectr., Ohio State Univers. (1967)

- (24) S.LEACH, R.LOPEZ-DELGADO, J.Chim.Phys., 61, 1636 (1964)
- (25) J.H. VAN DER WAALS, A.M.D.BERGHUIS, M.S. DE GROOT, Mol.Phys., 13, 30 (1967)
- (26) A.M.P.GONCALVES, C.A.HUTCHISON Jr., J.Chem.Phys., 49, 4235 (1968)
- (27) E.R.BERNSTEIN, S.D.COLSON, D.S.TINTI, G.W.ROBINSON, J.Chem.Phys., 48, 4632 (1968)
-

CONCLUSIONS GENERALES

Pour conclure ce rapport nous allons présenter d'abord la collection de thèses qui ont été acquises dans le cours du travail. Plusieurs de ces thèses sont appuyées sur des hypothèses qui nous semblent très vraisemblables ; on va donc ensuite exposer la collection d'hypothèses en proposant des idées d'expériences qui pourraient aider ces hypothèses à monter à la catégorie de thèses.

1.- LES THESES

1^{ère} THESE : Le benzène en solution diluée solide dans le cyclohexane à basse température montre l'Effet Mössbauer Optique.

2^{ème} THESE : Dans les solutions solides à basse température la symétrie effective de la fonction d'onde électronique qui décrit l'état fluorescent du benzène est abaissée.

3^{ème} THESE : Dans les solutions solides à basse températures, la symétrie effective de la fonction d'onde électronique qui décrit l'état phosphorescent du benzène est abaissée dans la même proportion que celle observée pour l'état fluorescent.

4^{ème} THESE : Les "soi-disantes" bandes de Ham appartiennent à la transition ${}^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{1g}$ du benzène.

5^{ème} THESE : Le benzène forme avec le CCl_4 un complexe moléculaire de transfert de charge à l'état excité.

6^{ème} THESE : L'absorption vers 5000 Å que présentent les solutions de benzène dans les matrices vitreuses d'hydrocarbures alifatiques, en présence de CCl_4 , est due à l'espèce ionique CCl_4^- .

7^{ème} THESE : Le spectre d'absorption observé dans la région de 3400 Å pour les mélanges benzène-oxygène n'est pas celui de l'absorption $T_1 \leftarrow S_0$ du benzène.

8^{ème} THESE : Il n'y a pas d'évidence expérimentale d'une influence quelconque de l'oxygène sur le couplage spin-orbite des molécules aromatiques.

9^{ème} THESE : Il n'y a pas d'évidence expérimentale sur l'existence d'une absorption $T_2 \leftarrow S_0$ (${}^3E_{1u} \rightarrow {}^1A_{1g}$).

10^{ème} THESE : Le benzène ne se disperse pas moléculairement dans les matrices d'hydrocarbures paraffiniques linéaires, même à des concentrations relativement faibles ($< 10^{-2}$ M).

11^{ème} THESE : Le benzène se disperse moléculairement dans la matrice solide de cyclohexane déjà à des concentrations relativement élevées ($> 5.10^{-1}$ M).

12^{ème} THESE : L'éclatement des spectres électroniques du benzène en deux composantes, observé dans les solutions dans le cyclohexane cristallisées rapidement est dû à la coexistence à basse température de deux formes cristallines du cyclohexane, dont l'une est métastable.

13^{ème} THESE : La symétrie effective des fonctions d'onde électroniques du benzène en solution solide dans le cyclohexane est $D_{2h}(\equiv V_h)$; par conséquent la symétrie minimum du champ cristallin dans la cavité d'inclusion de la matrice est aussi D_{2h} .

14^{ème} THESE : Le benzène en solution diluée dans le cyclohexane à 77°K, sous l'action du rayonnement électromagnétique de λ 2537 Å, n'est pas en équilibre thermique avec le milieu environnant.

15^{ème} THESE : Les structures des spectres de fluorescence et phosphorescence du benzène se conservent à tout degré de deutération.

16^{ème} THESE : L'expansion du cycle carboné du benzène au premier état triplet, par rapport aux dimensions de l'état fondamental, est sensiblement la même que celle du premier état singulet.

17^{ème} THESE : La représentation en symétrie du premier état triplet du benzène est ${}^3B_{1u}$.

18^{ème} THESE : Le benzène à l'état triplet ${}^3B_{1u}$, en l'absence de perturbation externe, est parfaitement plan et hexagonal.

19^{ème} THESE : Les fréquences fondamentales de vibration du benzène et de neuf de ses dérivés isotopiques sont les suivantes : (consulter alors les tableaux III à XI du Chap.III de la seconde partie).

2.- LES HYPOTHESES

1^{ère} HYPOTHESE : Le benzène forme un composé d'inclusion avec le cyclohexane.

2^{ème} HYPOTHESE : Le benzène, par sa présence, "induit" la cristallisation du cyclohexane à basse température sous une forme autre que l'habituelle.

Pour vérifier ces deux hypothèses, il faudrait étudier l'influence du benzène sur les diagrammes de Rayons-X du cyclohexane.

Tout récemment G. Lozach (communication personnelle), du Laboratoire de Chimie des Radiations de Bellevue, a étudié la diffraction des Rayons-X sur le système $C_6H_6-C_6H_{12}$. Il a constaté effectivement une anomalie dans la structure cristalline de la phase BT ("Basse Température") du cyclohexane.

3^{ème} HYPOTHESE : Les modes de vibration du benzène conservent leur caractère propre indépendamment du degré de deutération.

4^{ème} HYPOTHESE : Certains modes de vibration présentent entre eux des caractères communs qui sont exacerbés par la deutération.

En réalité les hypothèses 3 et 4 sont vérifiées par le haut degré d'auto-cohérence de nos analyses.

5^{ème} HYPOTHESE : La fonction d'onde électronique de l'état $^1B_{2u}$ "voit" toujours un potentiel de symétrie D_{6h} , indépendamment du degré de deutération.

6^{ème} HYPOTHESE : La fonction d'onde électronique de l'état $^3B_{1u}$ "voit" un potentiel qui a, dans chaque cas la symétrie du modèle moléculaire.

7^{ème} HYPOTHESE : Dans la transition $^3B_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$ le couplage vibronique se fait dans le système des états triplets, le couplage spin orbite, intervenant ensuite, ne modifie pas la structure de vibration du spectre.

Pour vérifier ces trois hypothèses (5, 6 et 7), on doit étudier l'absorption $^1B_{1u} \rightarrow ^1A_{1g}$, où le couplage spin-orbite est inopérant, en fonction de la deutération. Si les deux spectres (S_2-S_0 et T_1-S_0) présentent une structure similaire on pourrait dire que nos hypothèses sont bonnes.

L'expérience à réaliser n'est cependant pas simple. Il faudrait que les bandes du spectre soient fines pour pouvoir bien mesurer les fréquences. Le système benzène cyclohexane pourrait servir pour l'expérience ; mais trois difficultés majeures se présentent :

1.- Dans l'état ${}^1B_{2u}$ "gonflé" seulement avec 37000 cm^{-1} l'interaction avec la cage du solvant se laisse déjà sentir (anomalies observées dans les fréquences de modes de vibration hors-le-plan). Dans l'état ${}^1B_{1u}$ qui va être "gonflé" avec plus de 50000 cm^{-1} il est sûr que l'interaction va être plus marquée.

2.- Il est probable que les niveaux vibrationnels de l'état ${}^1B_{1u}$ soient intrinsèquement élargis par interaction avec le quasi-continuum des états ${}^1B_{2u}$ et ${}^1A_{1g}$.

3.- Du point de vue expérimental, la transition se place dans la région spectrale ($\sim 2000\text{ Å}$) la plus abominable pour le spectroscopiste.

8^{ème} HYPOTHESE : Le mode de vibration 14 du benzène et dérivés isotopiques deutériés à une fréquence de vibration d'environ 1600 cm^{-1} .

Cette hypothèse pourrait être facilement vérifiée en étudiant les spectres de fluorescence et de phosphorescence du benzène et de tous ses dérivés isotopiques deutériés en solution dans le cyclohexane à la température de l'hélium liquide et à très grande résolution, pour enlever l'ambiguïté introduite par la contamination isotopique... mais c'est un travail de plusieurs années !

Nous aurions pu travailler un peu plus et arriver à une 20^{ème} thèse
mais

*"Up! Up! my friend, and quit your books ;
Or surely you'll grow double :
Up! Up! my friend, and clear your looks ;
Why all this toil and trouble ?"*

*William Wordsworth
in "The Tables Turned"*

ERRATUM

PAGE	LIGNE	ON LIT	ON DOIT LIRE
I	7	- entre classes et différents	- entre classes des différents
"	8	- le nombre de vibration	- les nombre des vibrations
2	tabl. I	- $g = \text{sym. p.r. à } 2$ $u = \text{antisy. p.r. à } 2$	- $g = \text{sym. p.r. à } i$ $u = \text{antisy. p.r. à } i$
12	17	- "complète" et leur "cru"	- "complète" de leur "cru"
16	Fig. 2	- $^{1,3}E_{1u}, ^{1,3}B_{1u}, ^{1,3}B_{1u}$	- $^{1,3}E_{1u}, ^{1,3}B_{1u}, ^{1,3}B_{2u}$
22	20	- transformations des opérations moments	- transformations des opérateurs moments
78	27	- 1 et 5, et 3. Le rôle	- 1 et 5, et 3) Le rôle
107	5	- $T_2 = B_2$	- $T_3 = B_2$
111	13	- combinaison 166 + 11	- combinaison 16 + 11
111	14	- correcte.	- correcte).
114	dernière	- calc. pour le lig.	- calc. pour le lig.
121	14	- que ches Do	- que chez Do
129	7	- que la bande B est due	- que la bande 13 est due
233	10	- est le second harmonique du mode 14	- est le premier harmonique du mode 14
243	28	- N man	- Nieman
244	6	- region de 1600 cm ⁻¹ .	- region de 1600 cm ⁻¹ , en plus du mode 8.
257	ég [e] 2 ^d terme	$+ \sum_l \frac{\langle S_l H(1) T_k \rangle}{E(T_k) - E(S)} \cdot S_l +$	$+ \sum_l \frac{\langle S_l H(1) T_k \rangle}{E(T_k) - E(S_l)} \cdot S_l +$
"	ég [e] 3 ^{ème} terme	$+ \frac{\langle S_l H(3) T_k \rangle}{E(T_k) - E(S)} \cdot S$	$+ \sum_l \frac{\langle S_l H(3) T_k \rangle}{E(T_k) - E(S_l)} \cdot S_l$
267	12)	- , 1 ^{er} der Waals,	- , M. van der Waals,
"	16	- ne permettant de	- ne permettant pas de

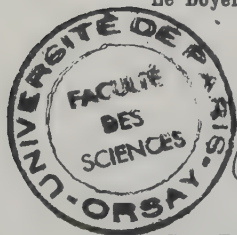
CORRIGENDA

R. Lefebvre nous a fait très pertinemment remarquer que l'argument n° 4 (en page 266, 2^de partie), concernant l'anharmonicité positive des progressions spectrales en émission n'a aucune valeur, car ce resultat concerne exclusivement la forme de la fonction potentiel de l'état fondamental ($^1A_{1g}$), dont, l'hexagonalité, à l'heure actuelle, n'est mise en doute par personne.

Vu et approuvé :

Paris, le 2 Juillet 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences,



G. Poitou

G. POITOU.

